

Molekulardynamik im erweiterten Phasenraum

Diplomarbeit

am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Stephan Alexander Baurle

aus Saint Cloud

1996

Molekulardynamik im erweiterten Phasenraum

Diplomarbeit

am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg

vorgelegt von

Stephan Alexander Baurle

aus Saint Cloud

1996

An meine Eltern Siegfried und Inge, meine Nichte Charlotte,
meine Schwester Bettina, meinen Schwager Peter
und meine Orpheé.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 4 |
| 2 | Molekulardynamik im erweiterten Phasenraum | 8 |
| 2.1 | Grundlagen der Extended-system Methoden | 8 |
| 2.2 | Bewegungsgleichungen des erweiterten Systems | 9 |
| 2.3 | Die Extended-system Methode zur Erzeugung eines NPT-Ensembles | 11 |
| 2.4 | Das NPT-Verfahren von Evans <i>et al.</i> | 13 |
| 2.5 | Theorie von Hoover zur Erzeugung einer kanonischen Gesamtheit | 16 |
| 2.6 | Die constant-pressure Methode von Hoover | 16 |
| 2.7 | Dynamische Kopplung der Untersysteme | 21 |
| 2.8 | Bewegungsgleichungen eines exakten NPT-Ensembles | 24 |
| 2.9 | Die Methode der Nosé-Hoover Ketten | 27 |
| 2.10 | Herleitung der Erhaltungsgröße und Verteilungs- funktion der kombinierten Dynamik | 30 |
| 3 | Integration der Bewegungsgleichungen klassischer Systeme | 36 |
| 3.1 | Allgemeine numerische Integrationsverfahren | 36 |
| 3.2 | Der Velocity-Verlet Algorithmus | 38 |
| 3.3 | Integration der Bewegungsgleichungen eines NPT-Ensembles | 39 |
| 3.4 | Der Standard Verlet Algorithmus | 42 |
| 3.5 | Dynamik unter Zwang | 43 |
| 3.6 | Der SHAKE-Algorithmus | 43 |
| 3.7 | Der RATTLE-Algorithmus | 46 |
| 4 | Programmierung des kombinierten NPT-Verfahrens | 49 |
| 4.1 | Aufbau und Funktion des Hauptprogramms nptrelax | 49 |
| 4.2 | Steuerung der Integration und Erzeugung der Daten im Unterprogramm nptrattle | 52 |
| 4.3 | Bestimmung der Konfiguration in der Routine nptpos | 58 |
| 4.4 | Bestimmung der Teilchengeschwindigkeiten im Unterprogramm nptvel | 61 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5 | Vorbereitung der molekulardynamischen Simulationen | 70 |
| 5.1 | Quantenmechanische Berechnung der Ausgangskonfiguration des Nitrosobenzols | 70 |
| 5.2 | Untersuchung der Torsion der Nitroso-Gruppe im Nitrosobenzolmolekül | 75 |
| 5.3 | Parameter für die isothermen Simulationen | 77 |
| 6 | Molekulardynamische Untersuchung der Einbaulagen eines Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonmatrix | 80 |
| 6.1 | Vorgehensweise zur Erzeugung der Einbaulagen | 80 |
| 6.2 | Relaxation der statischen Konfigurationen | 83 |
| 7 | MD-Simulationen unter isobar-isothermen Bedingungen | 93 |
| 7.1 | NPT-Simulationen von C ₆₀ -Fullerenen | 93 |
| 7.2 | Vergleich mit dem NPT-Verfahren von Evans <i>et al.</i> | 106 |
| 7.3 | Isobar-isotherme Simulationen im Hochvakuum | 113 |
| 7.4 | NPT-Simulation von Phasenübergängen | 118 |
| 8 | Zusammenfassung | 134 |
| 9 | Anhang | 138 |
| 9.1 | Die Zeitabhängigkeit des Phasenraumvolumens | 138 |
| 9.2 | Integrationsgleichungen der kombinierten NPT-Methode von Martyna <i>et al.</i> und der Nosé-Hoover Ketten | 140 |
| 9.3 | Ergebnisse aus der stochastischen Simulationsphase | 143 |
| 10 | Literatur | 153 |

1 Einleitung

Die grundlegenden Prozesse der Natur laufen unter isobar-isothermen Bedingungen ab. Ihre Erforschung ist daher eine fundamentale Voraussetzung für das Verständnis vieler biologischer, chemischer und physikalischer Vorgänge. Zu den wichtigsten Beispielen gehören die Phasenübergänge des Wassers, welche täglich in unserer Umgebung beobachtet werden. Eine Untersuchung auf atomarer Ebene ermöglicht die klassische Molekulardynamik. Sie ist eine weitverbreitete Simulationsmethode der statistischen Mechanik, die in der heutigen Zeit durch die erheblichen Fortschritte in der Computertechnik immer mehr an Interesse gewinnt. Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Programmierung und Weiterentwicklung eines isobar-isothermen Ensembles, um neue Erkenntnisse für die Spektroskopie und zahlreiche andere Gebiete der Naturwissenschaften zu erlangen. Als Grundlage wird das neue NPT-Verfahren von Martyna *et al.* ausgewählt und mit der Methode der Nosé-Hoover Ketten verknüpft. Diese Kombination beruht auf der Theorie der *Extended – system* Methoden, welche in den letzten Jahren zum absoluten Stand der Forschung avanciert sind. Die Aufgabe des zweiten Kapitels besteht darin, einen Einblick in die Grundgedanken und die Entwicklung (*) der Molekulardynamik im erweiterten Phasenraum zu geben. Einen Schwerpunkt wird hierbei auf die isothermen Simulationsmethoden von Nosé und auf das *constant – pressure* Verfahren von Hoover gesetzt. Auf der Basis dieser Theorien erfolgt im Anschluß eine ausführliche Diskussion der Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.*, welche die Anforderungen eines exakten NPT-Ensembles erfüllen. Eine Verknüpfung mit den Nosé-Hoover Ketten ermöglicht eine effiziente Kontrolle der Zustandsbedingungen innerhalb des physikalischen Systems. Ihre Dynamik wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt. Aus dieser Kombination ergibt sich ein neues Gesamtsystem, welches im Gleichgewicht den Gesetzmäßigkeiten einer mikrokanonischen Gesamtheit unterliegt. Zur Charakterisierung ihres statistischen Verhaltens wird im Rahmen dieser Arbeit eine explizite Herleitung der Verteilungsfunktion vorgenommen. Durch Integration über die Freiheitsgrade der angekoppelten Untersysteme läßt sich für die Zustände des physikalischen Systems eine isobar-isotherme Verteilung nachweisen. Diese Ableitung erlaubt wichtige Voraussagen über die dynamischen Eigenschaften der unabhängigen Variablen des Gesamtsystems zu treffen.

Das dritte Kapitel gibt einen Überblick über die Verfahren, welche die numerische Integration der Bewegungsgleichungen ermöglichen. Dabei wird zu Beginn eine allgemeine Integrationsmethode vorgestellt, die auf den aktuellen Gebieten der Molekulardynamik, wie zum Beispiel die *Extended – system* Methoden und *Car – Parinello* Methoden, breite Anwendung findet. Sie beruht auf der Trotter-Faktorisierung des Evolutionsoperators und erlaubt die numerische Lösung der kombinierten Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* und

*Eine Übersicht über die Entwicklung der NPT-Methoden gibt die Tabelle (1)

der Nosé-Hoover Ketten. In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit eine explizite Herleitung des Integrationsalgorithmus durchgeführt. Zudem werden weitere gängige Algorithmen der Molekulardynamik besprochen, wie zum Beispiel das Standard Verlet Verfahren oder die verwandte Velocity Verlet Methode. Durch die Einführung von Zwangsbedingungen wird die Berechnung molekularer Systeme ermöglicht. Mit Hilfe des SHAKE- oder RATTLE-Verfahrens lassen sich die Bindungslängen der Moleküle festhalten. Auf diese Weise kann die Berechnung der Kräfte zwischen den Atomen vernachlässigt werden.

Im vierten Kapitel wird die Programmierung des kombinierten NPT-Verfahrens ausführlich diskutiert. Es zeigt sich, daß zahlreiche Alternativen der Implementierung existieren. Die verschiedenen Varianten unterscheiden sich in ihren numerischen Lösungen und haben einen starken Einfluß auf das dynamische Verhalten wichtiger Systemgrößen.

Im anschließenden Teil der Arbeit werden die Anwendungsmöglichkeiten der neuen Methode präsentiert und alternative Simulationsverfahren vorgestellt. Die Berechnungen erfolgen an Systemen von C₆₀-Fullerenen, reinen Edelgasen und am Beispiel des Nitrosobenzols in festem Argon.

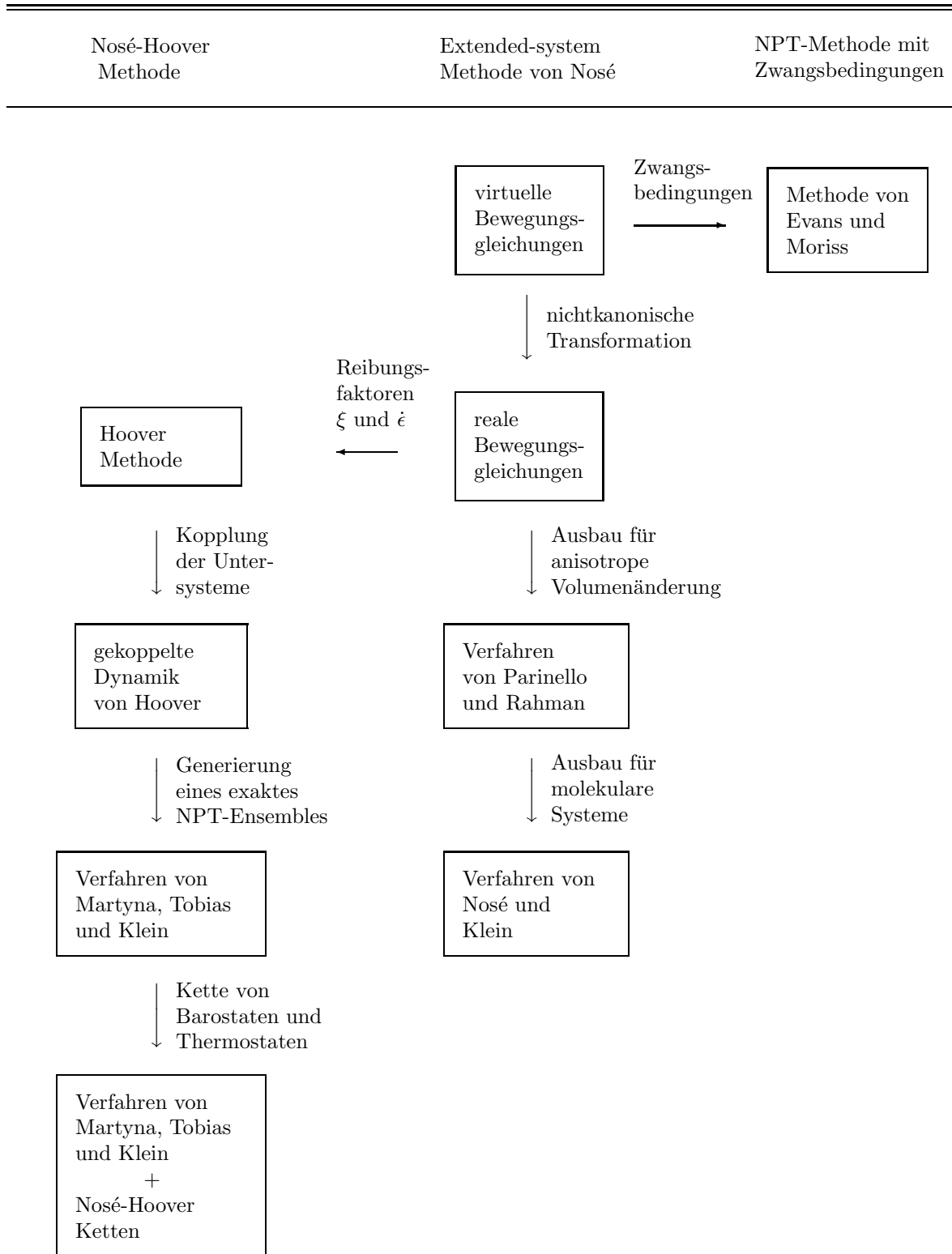
Für die Simulationen müssen im Vorfeld diverse Vorbereitungen getroffen werden. Ihre Besprechung wird im fünften Kapitel vorgenommen. Es beinhaltet unter anderem eine Diskussion der quantenmechanischen Berechnungen, die zur Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur des Nitrosobenzols durchgeführt werden. Außerdem erfolgt eine eingehende Analyse der Freiheitsgrade dieses Moleküls, die für die Festlegung der Zwangsbedingungen erforderlich ist.

Um eine Grundbasis für die nachfolgenden NPT-Simulationen zu schaffen, werden Berechnungen im NVT-Ensemble am Beispiel des Nitrosobenzols in festem Argon vorgenommen, welche im sechsten Kapitel behandelt werden. Das Verfahren zur Erzeugung der kanonischen Zustandsbedingungen basiert auf dem Velocity-Scaling Algorithmus von Haile *et al.*. Aus der statistischen Untersuchung der Einbaulagen des Moleküls lassen sich wichtige Erkenntnisse für die Lochbrennspektroskopie gewinnen. Die Vorgehensweise zur Bestimmung der Konfigurationen beruht auf der Methode von Molnár *et al.*. Sie besteht aus einer stochastischen und klassisch molekulardynamischen Simulationsphase, welche in diesem Kapitel eingehend behandelt werden. Das Ergebnis wird im folgenden einer Simulation unter isobar-isothermen Zustandsbedingungen gegenübergestellt.

Im siebten Kapitel dieser Arbeit werden die gesamten Berechnungen im NPT-Ensemble präsentiert. Zu Beginn erfolgt eine Diskussion über die Auswirkungen der Programmierung auf die numerische Integration der Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten. Mit Hilfe von Testrechnungen an C₆₀-Fullerenen werden verschiedene Implementierungsvarianten untersucht. Im nachfolgenden Abschnitt dient ein Vergleich mit dem NPT-Verfahren von Evans *et al.* zur qualitativen Einschätzung der Methode. Als Modell werden Systeme von reinem Argon und reinem Krypton ausgewählt. Eine

kurze Schilderung über die Vorgehensweise zur Implementierung des Verfahrens von Evans *et al.* wird gleichzeitig mit der Analyse der Ergebnisse gegeben. Im anschließenden Abschnitt wird die Möglichkeit einer Simulation im Hochvakuum vorgestellt. Am Beispiel des Nitrosobenzolmoleküls in festem Argon läßt sich der Nutzen in Bezug auf das Experiment aufzeigen. Zum Abschluß dieser Arbeit wird die Flexibilität und Leistungsfähigkeit des neuen NPT-Verfahrens anhand der Simulationen von Phasenübergängen verdeutlicht. Als Untersuchungsmodelle dienen die Systeme von reinem Argon und des Nitrosobenzols im kubisch flächenzentrierten Argongitter. Hieraus lassen sich neue Erkenntnisse über die Natur dieser Vorgänge und ihre potentiellen Anwendungsmöglichkeiten auf dem Gebiet der Spektroskopie ableiten.

Tabelle 1: Entwicklung der NPT-Verfahren



2 Molekulardynamik im erweiterten Phasenraum

2.1 Grundlagen der Extended-system Methoden

Die Grundidee der *Extended – system* Methode wurde erstmals von Andersen bei der Entwicklung eines Simulationsverfahrens bei konstantem Druck vorgeschlagen und von Nosé für den Fall konstanter Temperatur erweitert. Zur Erzeugung einer statistischen Gesamtheit, die einer kanonischen Verteilung unterliegt, wird in der *Extended – system* Methode von der grundlegenden Annahme der Zeitskalierung ausgegangen. Hierfür wird der zusätzliche Freiheitsgrad s eingeführt, welcher die thermische Wechselwirkung zwischen dem physikalischen System und einem Thermostaten der Umgebung beschreibt. Das Wärmereservoir wird im Gegensatz zum klassisch statistisch mechanischen Fall nicht als unendlich groß angenommen. Es soll stattdessen dem physikalischen System nur soviel Energie zutragen bzw. entziehen, bis in diesem die erwünschte Temperatur erreicht wird. Durch Multiplikation des infinitesimal kleinen Zeitintervall dt' mit dem Skalierungsfaktor s , ergibt sich das virtuelle Zeitintervall

$$dt = dt' s . \quad (1)$$

Die reale Geschwindigkeit v'_i des Teilchens i wird dann aus der virtuellen Geschwindigkeit v_i und dem entsprechenden Skalierungsfaktor s bestimmt :

$$v'_i = \frac{dq'_i}{dt'} = s \frac{dq'_i}{dt} = s \frac{dq_i}{dt} = s v_i , \quad q'_i = q_i . \quad (2)$$

Hierbei bedeuten q'_i und q_i jeweils die reale und virtuelle Koordinate des Teilchens i . Die Variablen des realen Raumes, welche durch hochgestellte Indizes charakterisiert sind, beschreiben die reale Bewegung der Teilchen. Dagegen werden die unabhängigen Variablen des virtuellen Raumes zusätzlich zur Kontrolle der Temperatur eingeführt. Die Abbildungsvorschrift zur Transformation dieser Größen von einem Raum zum anderen ist für den Fall einer kanonischen Gesamtheit durch folgende Gleichungen definiert :

$$q'_i = q_i , \quad (3)$$

$$p'_i = \frac{p_i}{s} , \quad (4)$$

$$t' = \int_0^t \frac{dt}{s} . \quad (5)$$

2.2 Bewegungsgleichungen des erweiterten Systems

Zur Beschreibung der Energie des erweiterten Gesamtsystems, welches aus einem physikalischen System mit N_f Freiheitsgraden und einem Wärmebad besteht, wird eine Hamiltonfunktion in virtueller Form postuliert :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + \Phi(q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s . \quad (6)$$

Die ersten beiden Terme stehen für die kinetische und potentielle Energie der Teilchen, die zusammen die Gesamtenergie des physikalischen Systems ergeben. Hingegen beziehen sich die beiden anderen Summanden auf die kinetische und potentielle Energie des zusätzlich eingeführten Freiheitsgrades s , dessen Bewegung durch den konjugierten Impuls p_s beschrieben wird. Der Parameter Q ist hierbei eine fiktive Masse, die einen direkten Einfluß auf die Dynamik dieser Variablen hat. Sie kann als ein Maß für die Trägheit des Thermostaten auf die Zustandsänderung im physikalischen System aufgefaßt werden. Um eine kanonische Verteilung im virtuellen Raum zu erzeugen, muß die Größe $g = N_f + 1$ gewählt werden. Während das Gesamtsystem mit der Gesamthamiltonfunktion als Erhaltungsgröße des virtuellen Raumes im Gleichgewichtszustand als isoliert betrachtet werden kann, erfolgt der Temperatenausgleich zwischen dem Thermostaten und dem physikalischen System durch einen kontrollierten Austausch von Energie. Die auftretenden Fluktuationen der Gesamtenergie

$$\mathcal{H}' = \sum_i \frac{p_i'^2}{2m_i} + \Phi(q') \quad (7)$$

müssen im Falle des statischen Gleichgewichts einer Gaußschen Verteilung um ihren Mittelwert gehorchen. Durch Anwendung des Hamilton Formalismus der klassischen Mechanik auf die Gesamthamiltonfunktion des virtuellen Raumes, ergeben sich die neuen Bewegungsgleichungen :

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i s^2} , \quad (8)$$

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} , \quad (9)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} , \quad (10)$$

$$\frac{dp_s}{dt} = \frac{\partial H}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i s^2} - gkT \right) . \quad (11)$$

Zur Anwendung in der Simulation wird mit Hilfe der Abbildungsvorschrift des kanonischen Ensembles und der zusätzlich eingeführten Beziehung für den konjugierten Impuls der Variable s

$$p'_s = p_s/s, \quad s' = s \quad (12)$$

eine nichtkanonische Transformation vom virtuellem Raum in den realen Raum durchgeführt. Hieraus resultiert ein Satz von Gleichungen, welcher die Dynamik der realen Variablen beschreibt :

$$\begin{aligned} \frac{dq'_i}{dt'} &= s \frac{dq'_i}{dt} = s \frac{dq_i}{dt} = \frac{p_i}{m_i s} = \frac{p'_i}{m_i}, \\ \frac{dp'_i}{dt'} &= s \frac{d}{dt} \left(\frac{p_i}{m_i} \right) = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} p'_i, \\ \frac{ds'}{dt'} &= s \frac{ds'}{dt} = s \frac{ds}{dt} = s'^2 \frac{p'_s}{Q}, \\ \frac{dp'_s}{dt'} &= s \frac{d}{dt} \left(\frac{p_s}{s} \right) = \frac{dp_s}{dt} - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt} p_s = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p'^2_i}{m_i} - gkT \right) - \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} p'_s. \end{aligned} \quad (13)$$

Die neue Erhaltungsgröße des isolierten Gesamtsystems lautet :

$$\mathcal{H}' = \sum_i \frac{p'^2_i}{2m_i} + \Phi(q') + s'^2 \frac{p'^2_s}{2Q} + gkT \ln s'. \quad (14)$$

Diese hat durch die Transformation ihre Bedeutung als Hamiltonfunktion verloren, da die Freiheitsgrade des realen Raumes aufgrund der zusätzlichen Reibungsterme keine kanonischen Eigenschaften mehr besitzen. Die neuen Bewegungsgleichungen können infolgedessen nicht mehr direkt aus dem Hamilton-Formalismus abgeleitet werden. Im realen Raum muß zur Erzeugung einer kanonischen Verteilung die Größe g gleich der Anzahl der Freiheitsgrade des physikalischen Systems gesetzt werden.

2.3 Die Extended-system Methode zur Erzeugung eines NPT-Ensembles

Durch Kombination der *constant – pressure* Methode von Andersen mit der *constant – temperature* Methode von Nosé kann ein isobar-isothermes Ensemble erzeugt werden. Dabei wird das Prinzip der Zeitskalierung mit der Skalierung der Teilchenpositionen durch die Boxlänge $V^{\frac{1}{3}}$ der MD-Zelle verknüpft. An das physikalische System wird zusätzlich zum Wärmebad einen Barostaten gekoppelt, welcher die Druckkonstanz gewährleisten soll. Im NPT-Ensemble stehen die virtuellen Variablen (q_i, p_i, s, V, t) mit den realen Variablen (q'_i, p'_i, s, V, t') über folgende Transformationsgleichungen im Zusammenhang :

$$\begin{aligned} q'_i &= V^{\frac{1}{3}} q_i , \\ p'_i &= p_i / V^{\frac{1}{3}} s , \\ t' &= \int_0^t \frac{dt}{s} . \end{aligned} \quad (15)$$

Für das Gesamtsystem wird analog zum kanonischen Fall eine Hamiltonfunktion in virtueller Form postuliert :

$$\mathcal{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} + \Phi(V^{\frac{1}{3}} q) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln s + \frac{p_v^2}{2W} + P_{ext} V . \quad (16)$$

Hierbei bedeutet p_v der konjugierte Impuls des Volumens V und W die Masse, welche die Volumenbewegung beeinflusst. Der Parameter P_{ext} steht für den externen Druck, der von außen auf das System wirkt. Zur Erzeugung einer isobar-isothermen Verteilung wird im virtuellen Raum die Größe $g = 3N_f + 1$ gesetzt. Durch Anwendung des Hamilton Formalismus ergeben sich die Bewegungsgleichungen der isobar-isothermen Gesamtheit :

$$\begin{aligned} \frac{dq_i}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} , \\ \frac{dp_i}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} V^{\frac{1}{3}} , \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} , \\ \frac{dp_s}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial s} = \frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - gkT \right) , \\ \frac{dV}{dt} &= \frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{W} , \\ \frac{dp_v}{dt} &= -\frac{\partial H}{\partial V} = \frac{1}{3V} \left[\sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - \frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} q'_i \right) \right] - P_{ext} = P_{int} - P_{ext} . \end{aligned} \quad (17)$$

Entsprechend zum kanonischen Fall wird zur Anwendung in der Simulation eine Rücktransformation von den virtuellen Variablen in die realen Variablen vorgenommen. Mit Hilfe der Beziehung $p_v = p'_v/s$ folgt schließlich für die neuen Bewegungsgleichungen in ihrer realen Form :

$$\begin{aligned}
\frac{dq'_i}{dt'} &= \frac{p'_i}{m_i} + \frac{1}{3} \frac{d \ln V}{dt'} q'_i, \\
\frac{dp'_i}{dt'} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - \frac{d \ln s}{dt'} p'_i - \frac{1}{3} \frac{d \ln V}{dt'} p'_i, \\
\frac{ds'}{dt'} &= \frac{p'_s}{Q} s'^2, \\
\frac{dp'_s}{dt'} &= \frac{1}{s'} \left(\sum_i \frac{p'^2_i}{m_i} - gkT \right) - \frac{d \ln s'}{dt'} p'_s, \\
\frac{dV}{dt'} &= \frac{p'_v}{W}, \\
\frac{dp'_v}{dt'} &= s'^2 (P_{int} - P_{ext}) + \frac{1}{s'} \frac{ds'}{dt'} p'_v.
\end{aligned} \tag{18}$$

Zur Erzeugung einer isobar-isothermen Verteilung wird im realen Raum die Größe g gleich der Anzahl der Freiheitsgrade des physikalischen Systems gesetzt.

2.4 Das NPT-Verfahren von Evans *et al.*

Das Verfahren von Evans *et al.* stellt ein Spezialfall der *Extended – system* Methode dar. Es eignet sich insbesondere für große Systeme, in denen die relativen Amplituden der mechanischen und thermischen Schwankungen normalerweise sehr klein sind. Ihre Vernachlässigung ruft daher keine signifikante Beeinträchtigung der statischen und dynamischen Eigenschaften hervor. Die Generierung eines NPT-Ensembles erfolgt in diesem Fall durch Einführung von Zwangsbedingungen auf die Bewegung des Volumens und der kinetischen Gesamtenergie, deren Fluktuationen den Temperatur- und Druckausgleich zwischen dem physikalischen System und seiner Umgebung verursachen. Somit können diese Größen auf den erwünschten Mittelwerten des Gleichgewichtszustandes festgehalten werden, die in einer vorausgehenden Equilibrationsphase durch Skalierung der Teilchengeschwindigkeiten oder mit Hilfe eines Gradientenverfahrens wie zum Beispiel der Newton-Rhapson Methode eingestellt werden müssen. Die Gleichgewichtsmittelwerte des internen Drucks und der kinetischen Energie entsprechen jeweils dem externen Druck und der thermodynamischen Temperatur des makroskopischen Zustandes eines NPT-Ensembles. Die Vorgehensweise zur Beseitigung der Fluktuationen beruht auf dem Gaußschen Prinzip des kleinsten Zwanges. Demnach wird die Umgebung des physikalischen Systems, die zur Beibehaltung des statischen Gleichgewichts zuständig ist, auch als Gaußschen Thermostaten und Barostaten bezeichnet (s. Kap. 7.2). Der Grundgedanke des Prinzips läßt sich durch eine Hyperfläche in einem Teil des Phasenraums erklären, deren Menge von Zuständen zu jedem Zeitpunkt die Zwangsbedingungen erfüllt. Mit dem Ziel, die Bewegung der Trajektorie auf dieses Gebiet zu beschränken, wird eine Zwangskraft eingeführt, welche den Systemzustand durch senkrechte Projektion auf die Hyperfläche abbildet. Eine nicht-holonome Zwangsbedingung wird in ihrer allgemeinen Form durch folgenden Ausdruck gegeben :

$$\mathcal{R}(q, p, t) = 0 . \quad (19)$$

Die Differentiation der obigen Gleichung nach der Zeit liefert eine Beziehung für den generalisierten Impuls $\partial p / \partial t$:

$$n(q, p, t) \cdot \dot{p} + w(q, p, t) = 0 \quad (20)$$

mit

$$n(q, p, t) = \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial p} , \quad w(q, p, t) = \dot{q} \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial q} + \frac{\partial \mathcal{R}}{\partial t} . \quad (21)$$

Dabei wird die zwangsfreie Bewegung des Systemzustandes durch die Kraft F_u bestimmt, welche in manchen Fällen die erzeugte Trajektorie von der Hyperfläche fortreibt

$$F_u = \frac{dp_u}{dt} . \quad (22)$$

Um die Abweichung der Dynamik zu kompensieren, wird die Zwangskraft F_c in die Bewegungsgleichungen eingeführt. Sie projiziert die Trajektorie auf die Hyperfläche zurück

$$\frac{dp_c}{dt} = F_u + F_c . \quad (23)$$

Die Zwangskraft F_c ist in ihrem Betrag minimal, wenn sie senkrecht zur Tangentialebene oder parallel zum Gradienten $n(q, p, t)$ gewählt wird. Die nicht-holonomen Zwangsbedingungen sind in der Nosé-Theorie des NPT-Ensembles (s. Kap. 2.3) durch die virtuellen Bewegungsgleichungen der Thermostaten- und Barostatenvariablen gegeben, indem ihre Dynamik gehemmt wird. Hierzu müssen die Impulse und Beschleunigungen dieser Größen gleich Null gesetzt werden, und es gilt dann :

$$\frac{\partial H}{\partial s} = -\frac{1}{s} \left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - gkT \right) = 0 , \quad (24)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q} = 0 , \quad (25)$$

$$\frac{\partial H}{\partial V} = -\frac{1}{3V} \left[\sum_i \left(\frac{p_i^2}{m_i V^{\frac{2}{3}} s^2} - \frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} q'_i \right) - 3P_{ext} V \right] = 0 , \quad (26)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_v} = \frac{p_v}{W} = 0 . \quad (27)$$

Durch Differentiation der Gleichungen (24) und (26) nach der Zeit dt' ergibt sich :

$$\begin{aligned} \alpha + \dot{\epsilon} &= \frac{1}{s'} \frac{ds'}{dt'} + \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} = -\frac{1}{gkT} \left(\sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} \frac{p'_i}{m_i} \right) , \quad (28) \\ \dot{\epsilon} &= \frac{1}{3V} \frac{dV}{dt'} = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} + \sum_i \sum_j \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q'_i \partial q'_j} q'_j \frac{p'_i}{m_i} \right) / , \\ &\quad \left(9P_{ext} V + \sum_i \frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} q'_i + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial q'_i \partial q'_j} q'_i q'_j \right) . \end{aligned}$$

Die Dämpfung wird in dieser Methode durch die konstanten Reibungsparameter des Thermostaten $\alpha = 1/s' (ds'/dt')$ und Barostaten $\dot{\epsilon} = 1/3V (dV/dt')$ beschrieben, welche in die zeitlichen Ableitungen der realen Koordinaten dq'_i/dt' und deren konjugierten Impulse dp'_i/dt' aus dem NPT-Verfahren von Nosé ein-

gefügt werden

$$\begin{aligned}\frac{dq'_i}{dt'} &= \frac{p'_i}{m_i} + \dot{\epsilon} q'_i, \\ \frac{dp'_i}{dt'} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - (\alpha + \dot{\epsilon}) p'_i.\end{aligned}\tag{29}$$

Das Ergebnis dieser Ableitung ist mit der originalen Fassung identisch mit Ausnahme der mittleren kinetischen Energie, die gleich $1/2 (3N - 1) kT$ anstatt ursprünglich $3/2 NkT$ gesetzt wird. Diese Gleichungen bestimmen die Dynamik der unabhängigen Variablen des realen Raumes im Verfahren von Evans *et al.*. Sie garantieren die Erhaltung des internen Druckes $\langle P_{int} \rangle$ und der mittleren instantanen Temperatur $\langle T_{int} \rangle$ auf den erwünschten Mittelwerten. Da die Lösung der Bewegungsgleichungen auf numerischem Wege erfolgt macht sich nach einer gewissen Simulationsdauer die Akkumulation der Integrationsfehler bemerkbar. Infolgedessen muß sowohl in der Equilibrationsphase als auch in der Produktionsphase eine Nachjustierung mit Hilfe der im obigen Teil bereits besprochenen Verfahren erfolgen. Ein entscheidender Nachteil der Methode ist die Einstellung des Druckmittelwertes $\langle P_{int} \rangle$, welche sich oftmals als problematisch aufweist (s. Kap. 7.2).

2.5 Theorie von Hoover zur Erzeugung einer kanonischen Gesamtheit

Nach einem Vorschlag von Hoover können die Gleichungen des realen Raumes der kanonischen Methode von Nosé durch Einführung einer neuen Variablen ξ vereinfacht werden :

$$\xi = \left(\frac{1}{s} \right) \frac{ds}{dt'} = s \frac{p'_s}{Q} . \quad (30)$$

Für die reale Form der Bewegungsgleichungen eines NVT-Ensembles ergibt sich :

$$\begin{aligned} \frac{dq'_i}{dt'} &= \frac{p'_i}{m_i} , \\ \frac{dp'_i}{dt'} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - \xi p'_i , \\ \frac{d \ln s'}{dt'} &= \xi , \\ \frac{d\xi}{dt'} &= \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{p'^2_i}{m_i} - gkT \right) . \end{aligned} \quad (31)$$

Die neue Art von thermischer Wechselwirkung ist als Nosé-Hoover Thermostat bekannt. Der Koeffizient ξ erlangt die Bedeutung eines zeitabhängigen Reibungsfaktors, der dem physikalischen System solange Energie zuführt oder entzieht bis das Gleichgewicht zwischen den beiden Untersystemen erreicht ist. Der Prozeß der Thermostatisierung wird insbesondere durch seine zeitliche Ableitung $d\xi/dt'$ gesteuert. Wenn die kinetische Energie größer als ihr zeitlicher Mittelwert $(g/2)kT$ ist, wird $d\xi/dt' > 0$. Dabei wächst der Wert der Thermostatenvariablen kontinuierlich an und erzeugt eine Reibungskraft, die eine Abkühlung des physikalischen Systems durch Verringerung der Teilchengeschwindigkeiten bewirkt. Der umgekehrte Vorgang läuft für den Fall $d\xi/dt' < 0$ ab. Das System wird über einen Rückkopplungsmechanismus in das Gleichgewicht getrieben.

2.6 Die constant-pressure Methode von Hoover

Analog zum kanonischen Fall werden in der *constant – pressure* Methode von Hoover die realen Bewegungsgleichungen von Nosé zur Erzeugung eines NPT-Ensembles durch Einführung einer neuen Variablen für den Barostaten vereinfacht. Zur Beschreibung der Volumenbewegung wird nun anstatt der zeitlichen Ableitung \dot{V} der Reibungsfaktor ϵ benutzt, welcher über die Dehnung ϵ definiert ist :

$$\partial \epsilon = \frac{\partial l}{l} . \quad (32)$$

Diese Größe beschreibt eine auf die Länge l normierte, infinitesimal, kleine Längenänderung ∂l . Durch Einsetzen des Skalierungsfaktors $V^{\frac{1}{d}}$ für den d-dimensionalen Fall folgt :

$$\partial \epsilon = \frac{1}{V^{\frac{1}{d}}} \frac{1}{d} V^{(\frac{1}{d}-1)} \partial V . \quad (33)$$

Nach entsprechender Umformung ergibt sich für die Änderung des Dehnungskoeffizienten in Bezug auf das Volumen :

$$\partial \epsilon = \frac{1}{dV} \partial V \quad (34)$$

Nach Division durch den Zeitschritt ∂t erhält man für die zeitliche Ableitung von ϵ :

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{1}{dV} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right) . \quad (35)$$

Zur Erzeugung von Bewegungsgleichungen, welche die Druckkonstanz gewährleisten sollen, müssen analog zur Nosé-Methode die Teilchenpositionen skaliert werden :

$$q_i = \frac{q'_i}{V^{\frac{1}{d}}} = x_i . \quad (36)$$

Mit dem Ansatz aus der Nosé-Theorie des NPT-Ensembles (s. Gl. (15)) für die realen und virtuellen Impulse der Teilchen :

$$p_i = V^{\frac{1}{d}} s p'_i \quad (37)$$

und nach Einsetzen in die zeitlichen Ableitungen der virtuellen generalisierten Koordinaten aus den Gleichungen (17) :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{p_i}{m_i V^{\frac{2}{d}} s^2} , \quad (38)$$

folgt :

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{s V^{\frac{1}{d}} p'_i}{s^2 V^{\frac{2}{d}} m_i} = \frac{p'_i}{s V^{\frac{1}{d}} m_i} = \frac{\partial x_i}{\partial t} . \quad (39)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung für die Zeitabhängigkeit $\partial t = \partial t' s$ ergibt sich der Zusammenhang zwischen den skalierten und unskalierten Geschwindigkeiten :

$$\dot{x} = \frac{\partial x_i}{\partial t'} = \frac{\partial q_i}{\partial t'} = \frac{p'_i}{V^{\frac{1}{d}} m_i} . \quad (40)$$

Außerdem erhält man durch Differentiation der Beziehung $x_i = q'_i / V^{\frac{1}{d}}$ nach dem realen Zeitschritt $\partial t'$:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t'} = \frac{\partial}{\partial t'} \left(\frac{q'_i}{V^{\frac{1}{d}}} \right) = \frac{1}{V^{\frac{1}{d}}} \left(\frac{\partial q'_i}{\partial t'} \right) - \frac{1}{d V^{(\frac{1}{d}+1)}} \left(\frac{\partial V}{\partial t'} \right) q'_i = \frac{p'_i}{s V^{\frac{1}{d}} m_i} , \quad (41)$$

und anschließender Multiplikation mit dem Faktor $V^{\frac{1}{d}}$ eine Gleichung für die reale Geschwindigkeit der Teilchen $\partial q'_i / \partial t'$:

$$\frac{\partial q'_i}{\partial t'} = \frac{p'_i}{m_i} + \frac{1}{d} \frac{\partial \ln V}{\partial t'} q'_i \quad . \quad (42)$$

Für die skalierten Geschwindigkeiten \dot{x}_i gilt dann :

$$\dot{x}_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial t'} \right) = V^{\frac{1}{d}} \left(\frac{\partial q'_i}{\partial t'} \right) = V^{\frac{1}{d}} \left\{ \frac{p'_i}{m_i} + \frac{1}{d} \frac{\partial \ln V}{\partial t'} q'_i \right\} \quad . \quad (43)$$

Durch Einführung des Dehnungsfaktors

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{dV} \dot{V} = \frac{1}{d} \frac{\partial \ln V}{\partial t'} \quad (44)$$

und des Reibungskoeffizienten

$$\xi = \frac{1}{s} \left(\frac{\partial s}{\partial t'} \right) = s \frac{p'_s}{Q} = \frac{\partial \ln s}{\partial t'} \quad (45)$$

in die zeitlichen Ableitungen der realen Impulse aus der Nosé-Theorie (s. Gl. (18))

$$\frac{\partial p'_i}{\partial t'} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - \frac{\partial \ln s}{\partial t'} p'_i - \frac{1}{d} \frac{\partial \ln V}{\partial t'} p'_i \quad (46)$$

erhält man die realen generalisierten Kräfte des Systems

$$\frac{\partial p'_i}{\partial t'} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} - (\dot{\epsilon} + \xi) p'_i \quad . \quad (47)$$

Hoover postuliert eine Verteilungsfunktion für die obigen Bewegungsgleichungen. Aufgrund des Vorfaktors $1/V^{N-1}$ entspricht sie jedoch nicht einer exakten isobar-isothermen Gesamtheit :

$$f_{NPT} \propto \frac{1}{V^{N-1}} \exp \left(\frac{1}{kT} \left(\Phi(x_i V^{\frac{1}{d}}) + \sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{2m_i} + \frac{1}{2} Q \xi^2 + \frac{d}{2} W \dot{\epsilon}^2 + P_{ext} V \right) \right) \quad . \quad (48)$$

Dabei muß die Dynamik der Ensemblesysteme die Liouville-Gleichung erfüllen, welche die zeitliche Erhaltung der Wahrscheinlichkeitsdichte im Phasenraum beschreibt :

$$\begin{aligned} 0 = & \frac{\partial f}{\partial t} + f \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \dot{p}'_i}{\partial p'_i} + \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial \dot{V}}{\partial V} + \frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial \epsilon} \right\} + \\ & + \sum_{i=1}^N \dot{x}_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{i=1}^N \dot{p}'_i \frac{\partial f}{\partial p'_i} + \dot{\xi} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \dot{V} \frac{\partial f}{\partial V} + \dot{\epsilon} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \quad . \end{aligned} \quad (49)$$

Durch Anwendung der Kettenregel folgt :

$$\begin{aligned}
0 = & \frac{\partial f}{\partial t} + f \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial q'_i} \right) \left(\frac{\partial q'_i}{\partial x_i} \right) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial \dot{p}'_i}{\partial p'_i} + \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial \dot{V}}{\partial V} + \frac{\partial \dot{\epsilon}}{\partial \epsilon} \right\} + \\
& + \sum_{i=1}^N \dot{x}_i \left(\frac{\partial f}{\partial q'_i} \right) \left(\frac{\partial q'_i}{\partial x_i} \right) + \sum_{i=1}^N \dot{p}'_i \frac{\partial f}{\partial p'_i} + \dot{\xi} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \dot{V} \frac{\partial f}{\partial V} + \dot{\epsilon} \frac{\partial f}{\partial \epsilon} .
\end{aligned} \quad (50)$$

Nach Einsetzen der Verteilungsfunktion und der entsprechenden zeitlichen Ableitungen der unabhängigen Variablen resultiert für den Wahrscheinlichkeitsfluß der Systemzustände :

$$\begin{aligned}
0 = & \left(-dN(\xi + \epsilon) + d\epsilon + \frac{\partial \ddot{\epsilon}}{\partial \epsilon} \right) f - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N \frac{1}{V^{\frac{1}{d}}} \left(\frac{p'_i}{m_i} + \epsilon q'_i \right) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial q'_i} \right) V^{\frac{1}{d}} f - \\
& - \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^N (F_i - (\xi + \epsilon)p'_i) \left(\frac{p'_i}{m_i} \right) f - \frac{1}{kT} \left[\frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p'^2_i}{m_i} - dNkT \right) \right] Q\xi f - \\
& - \left(\frac{1}{kT} \right) dV \epsilon P_{ext} f + (N-1)d\epsilon f + \left(\frac{1}{kT} \right) dW \epsilon \ddot{\epsilon} f .
\end{aligned} \quad (51)$$

Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Liouvillschen Satzes läßt sich hieraus eine Gleichung für die zeitliche Entwicklung des Reibungskoeffizienten ϵ aufstellen :

$$\ddot{\epsilon} = \frac{1}{W} (P_{int} - P_{ext}) V \quad (52)$$

mit

$$P_{int} = \frac{1}{dV} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p'^2_i}{m_i} + \sum_{i=1}^N q'_i F_i \right] . \quad (53)$$

$\ddot{\epsilon}$ stellt die entsprechende Beschleunigung des Dehnungsfaktors dar, welche über die Differenz $P_{int} - P_{ext}$ einen Druckausgleich zwischen dem physikalischen System und dem Barostaten hervorruft. P_{ext} beschreibt den auferlegten Außendruck und P_{int} den internen Druck des physikalischen Systems, der aus der kinetischen Energie der Teilchen und dem internen Virial zusammengesetzt ist. Die Bewegungsgleichungen der *constant – pressure* Methode von Hoover lauten demnach :

$$\begin{aligned}
 x_i &= \frac{q'_i}{V^{\frac{1}{d}}}, \\
 \frac{\partial x_i}{\partial t'} &= \frac{p'_i}{m_i V^{\frac{1}{d}}}, \\
 \frac{\partial p'_i}{\partial t'} &= F_i - (\dot{\epsilon} + \xi)p'_i, \\
 \frac{\partial \xi}{\partial t'} &= \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i'^2}{m_i} - dNkT \right), \\
 \frac{\partial \epsilon}{\partial t'} &= \frac{1}{dV} \left(\frac{\partial V}{\partial t'} \right), \\
 \frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t'^2} &= \frac{1}{W} (P_{int} - P_{ext}) V.
 \end{aligned} \tag{54}$$

Hierbei wird der Zustand des Systems durch den Satz von unabhängigen Variablen $\{x_i, p'_i, \xi, V, \dot{\epsilon}\}$ beziehungsweise durch $\{q'_i, p'_i, \xi, V, \dot{\epsilon}\}$ mit $q'_i = x_i V^{\frac{1}{d}}$ als reale Koordinate des Teilchens i vollständig festgelegt.

2.7 Dynamische Kopplung der Untersysteme

Eine Weiterentwicklung der Bewegungsgleichungen von Hoover berücksichtigt, daß die Thermostaten- und Barostatenbeschleunigungen miteinander gekoppelt werden können. Dadurch läßt sich eine schnellere Gleichgewichtseinstellung zwischen den einzelnen Untersystemen des mikrokanonischen Gesamtsystems erzielen. Die Bewegungsgleichungen der gekoppelten Dynamik (*) lauten :

$$\begin{aligned}
 \dot{r}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} r_i, \\
 \dot{p}_i &= F_i - \frac{p_\epsilon}{W} p_i - \frac{p_\xi}{Q} p_i, \\
 \dot{V} &= \frac{dV p_\epsilon}{W}, \\
 \dot{\epsilon} &= \frac{p_\epsilon}{W}, \\
 \dot{p}_\epsilon &= dV(P_{int} - P_{ext}) - \frac{p_\xi}{Q} p_\epsilon, \\
 \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q}, \\
 \dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (N_f + 1)kT.
 \end{aligned} \tag{55}$$

In diesem Falle stellen r_i und p_i die generalisierten Koordinaten beziehungsweise die konjugierten Impulse der Teilchen mit den zugehörigen Massen m_i dar. ϵ und p_ϵ repräsentieren die Position und den jeweiligen Impuls des Barostaten mit der Barostatenmasse W . Ein entsprechender Zusammenhang gilt für die Größen ξ und p_ξ mit der fiktiven Masse Q , welche das dynamische Verhalten des Thermostaten beschreiben. Aber im Gegensatz zu der Nosé-Hoover Methode aus Kapitel 2.6 wird jetzt der Reibungskoeffizient des Thermostaten als Geschwindigkeit aufgefaßt, d.h. in den Gleichungen der generalisierten Kräfte wird anstatt der Position ξ deren zeitliche Ableitung $\dot{\xi}$ verwendet.

Für den internen Druck P_{int} wird die mögliche Volumenabhängigkeit der potentiellen Energie in Bezug auf langreichweitige Wechselwirkungen $\{\Phi(r) \propto 1/r^n, n \leq 3\}$ beziehungsweise langreichweitige Korrekturen kurzreichweitiger Potentiale, d.h sogenannte *long – range corrections*, mitberücksichtigt

$$P_{int} = \frac{1}{dV} \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N r_i F_i - (dV) \frac{\partial \Phi(r, V)}{\partial V} \right]. \tag{56}$$

*Diesbezüglich ist zu erwähnen, daß alle nachfolgenden Ableitungen im realen Raum stattfinden. Zur Vereinfachung werden die hochgestellten Indizes der Systemvariablen vernachlässigt

Analog zur Nosé-Theorie wird eine Erhaltungsgröße des mikrokanonischen Gesamtsystems postuliert :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \Phi(r, V) + (N_f + 1) kT\xi + P_{ext}V . \quad (57)$$

Sie ist jedoch nur für den Fall des Gleichgewichtszustandes definiert. Dies resultiert aus der Tatsache, daß der Nosé-Hoover Thermostat und Barostat prinzipiell Energie aus dem Nichts erzeugen kann. Zum Beispiel heizt der Thermostat das physikalische System auch dann auf, wenn er anfangs keine Energie besitzt. Die Erhaltungsgröße erlangt im Gleichgewichtszustand die Bedeutung einer Gesamtenergie des isolierten Übersystems und bleibt dementsprechend zeitlich erhalten. Sie befolgt die Bedingung :

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} = \sum_{i=1}^N [\nabla_{p_i} \mathcal{H} \dot{p}_i + \nabla_{r_i} \mathcal{H} \dot{r}_i] + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\xi} \dot{p}_\xi + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi} \dot{\xi} + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_\epsilon} \dot{p}_\epsilon + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \dot{V} = 0 . \quad (58)$$

Mit Hilfe der Annahme, daß das Gesamtsystem einer mikrokanonischen Verteilung gehorcht, kann ein Ansatz für das Zustandsintegral der Bewegung gemacht werden :

$$\Delta = \int dp_\xi dp_\epsilon d\xi dV \int_{G(V)} dp dr J(t) \delta(\mathcal{H} - E) \quad (59)$$

mit

$$J(t) = V^{-1} \exp [(N_f + 1)\xi] . \quad (60)$$

Die Funktion $J(t)$ ist die Jakobi-Determinante, welche die zeitliche Entwicklung des Phasenraumvolumens beschreibt

$$J(t) = \frac{\partial (\{r_i(t)\}, \{p_i(t)\}, \xi(t), p_\xi(t), V(t), p_\epsilon(t))}{\partial (\{r_i(0)\}, \{p_i(0)\}, \xi(0), p_\xi(0), V(0), p_\epsilon(0))} . \quad (61)$$

Für Systeme, die dem Liouville-Theorem gehorchen, nimmt sie den Wert $J(t) = 1$ an. Dies ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß das Phasenraumvolumen zeitlich konstant ist. Die Zeitabhängigkeit wird über eine entsprechende Flußgleichung ausgedrückt, die man durch Differentiation der obigen Funktionaldeterminante nach der Zeit erhält (*) :

$$\frac{dJ(t)}{dt} = -J(t) \left(\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \dot{r}_i}{\partial r_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] + \frac{\partial \dot{\xi}}{\partial \xi} + \frac{\partial \dot{p}_\xi}{\partial p_\xi} + \frac{\partial \dot{V}}{\partial V} + \frac{\partial \dot{p}_\epsilon}{\partial p_\epsilon} \right) . \quad (62)$$

*s. Anhang 9.1

Hieraus resultiert nach entsprechender Umformung für das Zustandsintegral :

$$\Delta = \frac{\exp [E/kT]}{(N_f + 1)kT} \int dp_\xi dp_\epsilon dV \int_{G(V)} dp dr V^{-1} \exp \left[-\frac{H^0}{kT} \right] \quad (63)$$

mit

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \Phi(r, V) + P_{ext}V \quad . \quad (64)$$

Das Gebiet $G(V)$ ist durch das Volumen des physikalischen Systems gegeben. Aus dem Zustandsintegral Δ ist zu ersehen, daß die Verteilungsfunktion der gekoppelten Bewegungsgleichungen von Hoover von der exakten isobar-isothermen Verteilung um den Faktor $1/V$ abweicht :

$$f_{NPT} \propto \frac{1}{V} \exp \left[-\frac{H^0}{kT} \right] \quad . \quad (65)$$

In jüngster Zeit wurden wesentliche Bemühungen zur Generierung eines exakten NPT-Ensembles auf der Grundlage des Nosé-Hoover Verfahrens gemacht. Eine auf dem gleichen Prinzip beruhende Weiterentwicklung wurde von der Arbeitsgruppe Melchionna *et al.* vorgeschlagen. Jedoch konnte gezeigt werden, daß die erzeugte Dynamik für Systeme ohne äußere Kräfte ein pathologisches Verhalten bezüglich der Volumenverteilung aufweist. Die im nächsten Abschnitt diskutierten neuen Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* ermöglichen die Defizite voriger Verfahren zu beseitigen. Sie bedeuten infolgedessen einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiet der MD-Simulationen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

2.8 Bewegungsgleichungen eines exakten NPT-Ensembles

Die *constant – pressure* Methode von Martyna *et al.* ist eine Weiterentwicklung, die auf dem Prinzip der gekoppelten Dynamik des Nosé-Hoover Verfahrens aufbaut. Dabei wurden die Bewegungsgleichungen so verändert, daß die Gesamtheit der erzeugten Konfigurationen einer exakten isobar-isothermen Verteilung gehorchen. Andere Verbesserungen wurden in Bezug auf die Einhaltung des kinetischen Virialtheorems und des Druck-Virialtheorems vorgenommen, welche charakteristische Eigenschaften des isobar-isothermen Ensembles sind. Die neuentwickelten Bewegungsgleichungen (*) lauten :

$$\begin{aligned}
 \dot{r}_i &= \frac{p_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} r_i, \\
 \dot{p}_i &= F_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} p_i - \frac{p_\xi}{Q} p_i, \\
 \dot{V} &= \frac{dV p_\epsilon}{W}, \\
 \dot{\epsilon} &= \frac{p_\epsilon}{W}, \\
 \dot{p}_\epsilon &= dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} p_\epsilon, \\
 \dot{\xi} &= \frac{p_\xi}{Q}, \\
 \dot{p}_\xi &= \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{W} - (N_f + 1)kT.
 \end{aligned} \tag{66}$$

Die Erhaltungsgröße des Gesamtsystems ist analog zur Nosé-Hoover Methode definiert durch :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \Phi(r, V) + (N_f + 1) kT\xi + P_{ext}V. \tag{67}$$

Mit Hilfe eines Ansatzes für das mikrokanonische Gesamtsystem kann hieraus die exakte isobar-isotherme Zustandsumme generiert werden :

$$\Delta = \frac{\exp[E/kT]}{(N_f + 1)kT} \int dp_\xi dp_\epsilon dV \int_{G(V)} dp dr \exp\left[-\frac{H^0}{kT}\right] \tag{68}$$

mit

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \Phi(r, V) + P_{ext}V. \tag{69}$$

*Veröffentlichung : 1.10.1994

Unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Ergodenhypothese läßt sich nach unendlicher Zeitentwicklung der Systemtrajektorie im Phasenraum eine Beziehung zwischen dem molekularen internen Druck des physikalischen Systems und dem externen Druck ableiten. Hierzu wird der Ensemblemittelwert über die Druckdifferenz gebildet :

$$\begin{aligned} \langle P_{int} - P_{ext} \rangle &= \frac{1}{\Delta} \frac{\exp [E/kT]}{(N_f + 1)kT} \int dp_\xi dp_\epsilon dV \exp \left[-\frac{P_{ext}V}{kT} \right] \times \\ &\times \int_{G(V)} dp dr \exp \left[-\frac{H''}{kT} \right] (P_{int} - P_{ext}) , \end{aligned}$$

wobei die Größe H'' durch folgende Gleichung gegeben ist :

$$H'' = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + \frac{p_\xi^2}{2Q} + \Phi(r, V) . \quad (70)$$

Da der konstante Außendruck P_{ext} unabhängig von den Integrationsvariablen ist, resultiert für den Mittelwert der Druckdifferenz :

$$\langle P_{int} - P_{ext} \rangle = \frac{\int dp_\xi dp_\epsilon dV \exp \left[-\frac{P_{ext}V}{kT} \right] \int_{G(V)} dp dr P_{int} \exp \left[-\frac{H''}{kT} \right]}{\int dp_\xi dp_\epsilon dV \exp \left[-\frac{P_{ext}V}{kT} \right] \int_{G(V)} dp dr \exp \left[-\frac{H''}{kT} \right]} - P_{ext} . \quad (71)$$

Mit Hilfe der Ergodenhypothese und der Annahme, daß im Zeitmittel die Druckdifferenz gleich Null ist, ergibt sich die Aussage des Druck-Virialtheorems :

$$\langle P_{int} \rangle = P_{ext} . \quad (72)$$

Befindet sich das dynamische System zudem mit seiner Umgebung im Gleichgewicht, so gilt für den Zeitmittelwert der Barostatenbeschleunigung aus den Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* :

$$\langle \dot{p}_\epsilon \rangle = d \left\{ \left\langle \frac{2}{N_f} \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} \right\rangle + \langle (P_{int} - P_{ext})V \rangle \right\} = 0 , \quad (73)$$

$$\langle \dot{p}_\epsilon \rangle = d \{ kT + \langle (P_{int} - P_{ext})V \rangle \} = 0 . \quad (74)$$

Nach Umformung der obigen Gleichung und Bildung des Ensemblemittelwertes über die Differenz $\langle (P_{int} - P_{ext})V \rangle$, folgt die Beziehung :

$$\begin{aligned} \langle (P_{int} - P_{ext})V \rangle &= \frac{\int dp_\xi dp_\epsilon dV \exp \left[-\frac{P_{ext}V}{kT} \right] \int_{G(V)} dp dr P_{int}V \exp \left[-\frac{H''}{kT} \right]}{\int dp_\xi dp_\epsilon dV \exp \left[-\frac{P_{ext}V}{kT} \right] \int_{G(V)} dp dr \exp \left[-\frac{H''}{kT} \right]} - \\ &- P_{ext} \langle V \rangle = -kT \quad . \end{aligned} \quad (75)$$

Hieraus resultiert die Aussage des kinetischen Virialtheorems, welche die interne und externe Volumenarbeit des NPT-Ensembles verknüpft. Der Faktor kT wird in der Gleichung der Barostatenbeschleunigung aus der mittleren kinetischen Energie der Teilchen generiert :

$$\langle P_{int}V \rangle = P_{ext} \langle V \rangle - kT \quad . \quad (76)$$

Beide Theoreme sind inhärente Eigenschaften des NPT-Ensembles. Sie müssen, unabhängig vom betrachteten System und den Simulationsbedingungen, zu jedem Zeitpunkt gültig sein. Im Gegensatz dazu erzeugen die Bewegungsgleichungen der Nosé-Hoover Methode keine eindeutige isobar-isotherme Verteilung. Durch Bildung des Ensemblemittelwertes über die Barostatenbeschleunigung :

$$\langle \dot{p}_\epsilon \rangle = d \langle (P_{int} - P_{ext})V \rangle = 0 \quad (77)$$

erhält man die entsprechenden Gesetzmäßigkeiten der erzeugten Gesamtheit :

$$\langle P_{int} \rangle = P_{ext} + kT \langle V^{-1} \rangle , \quad (78)$$

$$\langle P_{int}V \rangle = P_{ext} \langle V \rangle \quad .$$

Das Ergebnis ist nicht überraschend. Es macht sich eine Rückkopplung zwischen den Bewegungsgleichungen und der Gleichgewichtsverteilungsfunktion bemerkbar. Dieses Ensemble gehorcht demzufolge anderen Virialtheoremen.

2.9 Die Methode der Nosé-Hoover Ketten

In den bisherigen Verfahren wurde immer nur ein einziger Thermostat und Barostat an das physikalische System gekoppelt. Obwohl dieses Schema üblicherweise ausreicht, gibt es Fälle, in denen eine effizientere Kontrolle des Temperatur- und Druckverhaltens erforderlich ist. Zum Beispiel werden in Proteinsimulationen oftmals langwellige periodische Fluktuationen der kinetischen Energie und des Volumens beobachtet. Die berechneten Trajektorien weisen dann kein richtiges ergodisches Verhalten mehr auf. Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, dient die Methode der Nosé-Hoover Ketten, die zur besseren Ausdämpfung der Oszillationen eine Kette von aneinander gekoppelten Thermostaten beziehungsweise Barostaten vorsieht. Hierzu wird ein zusätzlicher Reibungsfaktor auf die jeweiligen Beschleunigungen des ersten Thermostaten und Barostaten eingeführt. In Verbindung mit den Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* ergibt sich für die Dynamik der Barostaten Ketten :

1. die Positionen der Ketten Barostaten $j = 1$ bis R :

$$\dot{\epsilon}_j = \frac{p_{\epsilon_j}}{W_j} , \quad (79)$$

2. die Beschleunigung des ersten Barostaten :

$$\dot{p}_{\epsilon_1} = \left[dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_{\epsilon_1} \right] - p_{\epsilon_1} \frac{p_{\epsilon_2}}{W_2} , \quad (80)$$

3. die Beschleunigung des $j \leq 2$ bis $j \leq R - 1$ Barostaten :

$$\dot{p}_{\epsilon_j} = \left[\frac{p_{\epsilon_{j-1}}^2}{W_{j-1}} - kT \right] - p_{\epsilon_j} \frac{p_{\epsilon_{j+1}}}{W_{j+1}} , \quad (81)$$

4. die Beschleunigung des R -ten Barostaten der Kette :

$$\dot{p}_{\epsilon_R} = \left[\frac{p_{\epsilon_{R-1}}^2}{W_{R-1}} - kT \right] . \quad (82)$$

Die Barostatenmassen W_j sind durch folgende Beziehungen definiert :

$$W_1 = (N_f + d)kT / \omega_1 \quad (83)$$

$$W_j = kT / \omega_j , \quad j \leq 2 \text{ bis } \leq R - 1 ,$$

$$W_R = kT / 2 \omega_R$$

Hierbei bedeutet N_f die Anzahl der Freiheitsgrade im d-dimensionalen Raum des physikalischen Systems und ω_j die Barostatenfrequenzen. Die Kette der Untersysteme der Länge R hat einen direkten Einfluß auf die Beschleunigung des ersten Barostaten und macht sich hauptsächlich in der Volumenbewegung bemerkbar. Eine explizite Kontrolle der Oszillationen des internen Druckes ist auf diese Weise nicht möglich. Zur effizienten Kontrolle der Temperatur wird eine Kette von M Thermostaten verwendet, deren Bewegung durch folgende Gleichungen beschrieben wird :

1. die Positionen der Ketten Thermostaten $h = 1$ bis M :

$$\dot{\xi}_h = \frac{p_{\xi_h}}{Q_h} , \quad (84)$$

2. die Beschleunigung des ersten Thermostaten :

$$p_{\dot{\xi}_1} = \left[\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \frac{p_{\xi_1}^2}{Q_1} - (N_f + 1)kT \right] - p_{\xi_1} \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} , \quad (85)$$

3. die Beschleunigung des $h \leq 2$ bis $h \leq M - 1$ Thermostaten :

$$p_{\dot{\xi}_h} = \left[\frac{p_{\xi_{h-1}}^2}{Q_{h-1}} - kT \right] - p_{\xi_h} \frac{p_{\xi_{h+1}}}{Q_{h+1}} , \quad (86)$$

4. die Beschleunigung des M -ten Thermostaten der Kette :

$$p_{\dot{\xi}_M} = \left[\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - kT \right] . \quad (87)$$

Die Thermostatenmassen Q_h mit den zugehörigen Frequenzen ω_h sind gegeben durch die Beziehungen :

$$Q_1 = N_f kT / \omega_1 \quad (88)$$

$$Q_h = kT / \omega_h , \quad h \leq 2 \text{ bis } \leq M - 1 ,$$

$$Q_M = kT / 2 \omega_M .$$

Aus der Verteilungsfunktion resultiert, daß die Geschwindigkeiten der Thermostaten und Barostaten analog zu den Teilchengeschwindigkeiten im Gleichgewichtszustand des Gesamtsystems eine Gaußsche Verteilung aufweisen müssen. Da die dynamischen Bewegungsgleichungen gekoppelt sind, beeinflussen die

Fluktuationen dieser Variablen die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen. Sie bewirken, daß das Gesamtsystem den gesamten Phasenraum, welcher den Unterraum der Thermostaten- und Barostatengeschwindigkeiten miteinschließt, durchquert. Infolgedessen ist eine Thermostatisierung der jeweiligen Größen mit Hilfe der Nosé-Hoover Ketten eine geeignetes Verfahren, um die Voraussetzungen der Ergodizität effizient zu erfüllen. Außerdem erfordern sie im Vergleich zur Berechnung der Kräfte nur ein geringes Maß an zusätzlicher Rechenzeit. Aufgrund dieser Vorteile bietet die Kombination der neuen Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten alle Voraussetzungen für ein erfolgsversprechendes Verfahren auf dem Gebiet der constant-pressure Methoden an. Es wurde daher als Grundlage der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten NPT-Simulationen ausgewählt.

2.10 Herleitung der Erhaltungsgröße und Verteilungsfunktion der kombinierten Dynamik

In dieser Arbeit wird die Verteilungsfunktion des Ensembles hergeleitet, um zu beweisen, daß die erzeugte Dynamik einer exakten isobar-isothermen Verteilung gehorcht. Zur Ermittlung dieser Funktion ist die Kenntnis der Erhaltungsgröße des Gesamtsystems \mathcal{H} erforderlich. Man erhält sie unter der Annahme, daß im Gleichgewichtszustand der Energieinhalt des isolierten Gesamtsystems zeitlich konstant bleibt. Unter Berücksichtigung aller beteiligten Freiheitsgrade läßt sich die Bedingung in folgender Form definieren :

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{H}}{dt} = & \sum_{i=1}^N [\nabla_{p_i} \mathcal{H} \cdot \dot{p}_i + \nabla_{r_i} \mathcal{H} \cdot \dot{r}_i] + \sum_{h=1}^M \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\xi_h}} \dot{p}_{\xi_h} + \sum_{h=1}^M \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi_h} \dot{\xi}_h + \\ & + \sum_{j=1}^R \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{\epsilon_j}} \dot{p}_{\epsilon_j} + \sum_{j=2}^R \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \epsilon_j} \dot{\epsilon}_j + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial V} \dot{V} = 0 \quad . \end{aligned} \quad (89)$$

Nach Einsetzen der zeitlichen Ableitungen der unabhängigen Variablen des Systems $\{r_i, p_i, \epsilon_j, p_{\epsilon_j}, \xi_h, p_{\xi_h}\}$ wird die Erhaltungsgröße der kombinierten Dynamik bestimmt :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^R \frac{p_{\epsilon_j}^2}{2W_j} + \sum_{h=1}^M \frac{p_{\xi_h}^2}{2Q_h} + \Phi(r, V) + (N_f + 1) kT\xi_1 + P_{ext}V + \\ & + \sum_{h=2}^M kT\xi_h + \sum_{j=2}^R kT\epsilon_h \quad . \end{aligned} \quad (90)$$

Analog zur Nosé-Hoover Methode wird die Zeitabhängigkeit des Phasenraumvolumens der erzeugten Gesamtheit durch Aufstellung einer Jacobi-Determinanten $J(t)$ dargestellt :

$$J(t) = \frac{\partial (\{r_i(t)\}, \{p_i(t)\}, \xi_h(t), p_{\xi_h}(t), V(t), \epsilon_j(t), p_{\epsilon_j}(t))}{\partial (\{r_i(0)\}, \{p_i(0)\}, \xi_h(0), p_{\xi_h}(0), V(0), \epsilon_j(0), p_{\epsilon_j}(0))} \quad . \quad (91)$$

Ihr dynamisches Verhalten wird durch eine Flußgleichung der folgenden Form beschrieben :

$$\begin{aligned} \frac{dJ(t)}{dt} = & -J(t) \left(\sum_{i=1}^N \left[\frac{\partial \dot{r}_i}{\partial r_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] + \frac{\partial \dot{V}}{\partial V} + \sum_{j=1}^R \frac{\partial \dot{p}_{\epsilon_j}}{\partial p_{\epsilon_j}} + \sum_{j=2}^R \frac{\partial \dot{\epsilon}_j}{\partial \epsilon_j} + \right. \\ & \left. + \sum_{h=1}^M \frac{\partial \dot{p}_{\xi_h}}{\partial p_{\xi_h}} + \sum_{h=1}^M \frac{\partial \dot{\xi}_h}{\partial \xi_h} \right) \quad . \end{aligned} \quad (92)$$

Durch Lösung der Differentialgleichung läßt sich die Funktionaldeterminante der Jacobi-Transformation bestimmen :

$$J(t) = \exp \left((N_f + 1) \xi_1 + \sum_{j=2}^R \epsilon_j + \sum_{h=2}^M \xi_h \right) . \quad (93)$$

Die zeitabhängige Jacobi-Determinante $J(t)$ ist gleichbedeutend mit einer nicht-kanonischen Transformation der unabhängigen Variablen $\{s_h, s_j\}$ in die Variablen $\{\xi_h, \epsilon_j\}$:

$$\begin{aligned} \ln s_1 &= (N_f + 1) \xi_1 , \\ \ln s_h &= \xi_h , \\ \ln s_j &= \epsilon_j . \end{aligned} \quad (94)$$

Hieraus ergibt sich für infinitesimal kleine Änderungen der Variablen :

$$\begin{aligned} ds_1 &= d\xi_1 \exp(N_f + 1) \xi_1 , \\ ds_h &= d\xi_h \exp \xi_h , \\ ds_j &= d\epsilon_j \exp \epsilon_j . \end{aligned} \quad (95)$$

Unter der Annahme, daß im Gleichgewichtszustand die Energie zeitlich erhalten bleibt, kann für das Zustandsintegral des isolierten Gesamtsystems eine mikrokanonische Verteilung angenommen werden. Dabei wird die Gesamtheit der Systemzustände durch den Satz von unabhängigen Variablen $\{r_i, p_i, p_{\epsilon_j}, p_{\xi_h}, V, s_j, s_h\}$ mit der Erhaltungsgröße $\mathcal{H}(s_j, s_h)$ und deren Erwartungswert E vollständig beschrieben :

$$\begin{aligned} \Delta &= \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \int \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \int dV \\ &\quad \int \prod_{j=2}^R ds_j \int \prod_{h=1}^M ds_h \delta(\mathcal{H}(s_j, s_h) - E) . \end{aligned} \quad (96)$$

Nach Anwendung der obigen Transformationsvorschrift durch Einsetzen der jeweiligen Differentiale läßt sich die Zustandssumme auch durch die Variablen $\{r_i, p_i, p_{\epsilon_j}, p_{\xi_h}, V, \epsilon_j, \xi_h\}$ ausdrücken :

$$\begin{aligned} \Delta &= \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \int \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \int dV \int \prod_{j=2}^R d\epsilon_j \int \prod_{h=1}^M d\xi_h \times \\ &\quad \times \exp \left((N_f + 1) \xi_1 + \sum_{j=2}^R \epsilon_j + \sum_{h=2}^M \xi_h \right) \delta(\mathcal{H}(\epsilon_j, \xi_h) - E) . \end{aligned} \quad (97)$$

Unter Ausnutzung einer Eigenschaft der Diracschen Deltafunktion kann die Gleichung (97) entsprechend umgeschrieben werden :

$$\delta(g(x)) = \frac{1}{|g'(x_0)|} \delta(x - x_0) \quad . \quad (98)$$

Hierbei stellt der Term $g'(x_0)$ die Ableitung der Funktion $g(x)$ nach der Variablen x an der Nullstelle x_0 dar. Demnach definiert man zur Umformung der Deltafunktion des Zustandsintegrals $\delta(\mathcal{H}(\xi_1) - E)$:

$$g(\xi_1) = \mathcal{H}(\xi_1) - E \quad . \quad (99)$$

Unter Berücksichtigung der Abhängigkeit der Erhaltungsgröße \mathcal{H} von der Variablen ξ_1 erhält man dann :

$$\delta(g(\xi_1)) = \delta(\mathcal{H}(\xi_1) - E) = \frac{1}{|g'(\xi_{01})|} \delta(\xi_1 - \xi_{01}) \quad (100)$$

mit

$$g'(\xi_{01}) = \left(\frac{\partial g(\xi_1)}{\partial \xi_1} \right)_{\xi_{01}} = (N_f + 1)kT \quad . \quad (101)$$

Dabei bedeutet ξ_{01} der Ort an dem die Funktion $g(\xi_1)$ den Wert Null annimmt. Nach Einsetzen der Erhaltungsgröße in die Nullstellenbedingung $g(\xi_{01}) = \mathcal{H}(\xi_{01}) - E = 0$ und Auflösung der Gleichung nach ξ_{01} folgt :

$$\xi_{01} = \frac{1}{(N_f + 1)} \left(E - H^0 - \sum_{h=2}^M kT \xi_h - \sum_{j=2}^R kT \epsilon_j \right) \quad (102)$$

mit

$$H^0 = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^R \frac{p_{\epsilon_j}^2}{2W_j} + \sum_{h=1}^M \frac{p_{\xi_h}^2}{2Q_h} + \Phi(r, V) + P_{ext}V \quad . \quad (103)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (100) ergibt sich für das Zustandsintegral des isolierten Gesamtsystems :

$$\begin{aligned} \Delta &= \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \int \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \int dV \int \prod_{j=2}^R d\epsilon_j \int \prod_{h=1}^M d\xi_h \times \\ &\times f(\xi_1) \frac{1}{(N_f + 1)kT} \delta(\xi_1 - \xi_{01}) \quad . \end{aligned} \quad (104)$$

mit der Funktion $f(\xi_1)$, welche die zeitabhängige Jacobi-Determinante darstellt :

$$f(\xi_1) = \exp \left((N_f + 1)\xi_1 + \sum_{j=2}^R \epsilon_j + \sum_{h=2}^M \xi_h \right) = \exp \left(\frac{\mathcal{H}(\xi_1) - H^0}{kT} \right) \quad . \quad (105)$$

In einem nächsten Schritt wird das Zustandsintegral über die Position des ersten Thermostaten ξ_1 integriert, wobei hierzu eine weitere Eigenschaft der Diracschen Deltafunktion hinzugezogen wird :

$$\int f(x) \delta(x - x_0) dx = f(x_0) \quad . \quad (106)$$

Der Funktionswert $f(\xi_{01})$ läßt sich durch einfaches Einsetzen der Nullstelle ξ_{01} aus der Gleichung (105) bestimmen. Hieraus resultiert dann :

$$\begin{aligned} \Delta = & \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \int \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \int dV \int \prod_{j=2}^R d\epsilon_j \int \prod_{h=2}^M d\xi_h \times \\ & \times \frac{1}{(N_f + 1)kT} \exp \left((N_f + 1) \xi_{01} + \sum_{j=2}^R \epsilon_j + \sum_{h=2}^M \xi_h \right) \quad . \end{aligned} \quad (107)$$

Unter der Annahme, daß die Erhaltungsgröße \mathcal{H} am Ort ξ_{01} gleich dem Erwartungswert der Energie E ist, d.h. $\mathcal{H}(\xi_{01}) = E$, erhält man für das Zustandsintegral Δ des Gesamtsystems :

$$\begin{aligned} \Delta = & \frac{\exp \left(\frac{E}{kT} \right)}{(N_f + 1)kT} \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \int \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \int dV \times \\ & \times \int \prod_{j=2}^R d\epsilon_j \int \prod_{h=2}^M d\xi_h \exp \left(\frac{H^0}{kT} \right) \quad . \end{aligned} \quad (108)$$

Um zu beweisen, daß das physikalische System einer isobar-isothermen Verteilung gehorcht, wird über die gesamten unabhängigen Variablen der Thermostaten und Barostaten integriert. Der Wertebereich der Positionen ξ_h und ϵ_j ist im Prinzip unendlich groß und kann in Abhängigkeit des Ausgangszustandes ein Maß für den Dämpfungsgrad zur Erreichung des statischen Gleichgewichts darstellen.

Das Zustandsintegral Δ ist demzufolge nur im Gleichgewicht mit dem mikrokanonischen Fall der klassischen statistischen Mechanik zu vergleichen

$$\begin{aligned} \Delta &= \frac{\exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{(N_f + 1)kT} \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int dV \int \prod_{\epsilon_{j1}}^{\epsilon_{j2}} d\epsilon_j \int \prod_{\xi_{h1}}^{\xi_{h2}} d\xi_h \times \\ &\times \int_{p_{\epsilon_j}=-\infty}^{p_{\epsilon_j}=\infty} \prod_{j=1}^R dp_{\epsilon_j} \exp\left(-\sum_{j=1}^R \frac{p_{\epsilon_j}^2}{2W_j kT}\right) \int_{p_{\xi_h}=-\infty}^{p_{\xi_h}=\infty} \prod_{h=1}^M dp_{\xi_h} \exp\left(-\sum_{h=1}^M \frac{p_{\xi_h}^2}{2Q_h kT}\right) \times \\ &\times \exp\left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(r, V) + P_{ext}V\right) . \end{aligned} \quad (109)$$

Dieser Schritt erfolgt mit Hilfe der bestimmten Integrale der Exponentialfunktionen :

$$\int_0^\infty e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^\infty e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a} \quad \text{für} \quad a > 0 . \quad (110)$$

Für das Zustandintegral des isolierten Gesamtsystems folgt daraus :

$$\begin{aligned} \Delta &= (2\pi kT)^{\frac{1}{2}R} \left(\prod_{j=1}^R W_j \right)^{\frac{1}{2}} (2\pi kT)^{\frac{1}{2}M} \left(\prod_{h=1}^M Q_h \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{(N_f + 1)kT} \times \\ &\times \prod_{j=2}^R (\epsilon_{j2} - \epsilon_{j1}) \prod_{h=2}^M (\xi_{h2} - \xi_{h1}) \int \prod_{i=1}^N dr_i \int \prod_{i=1}^N dp_i \int dV \times \\ &\times \exp\left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(r, V) + P_{ext}V\right) . \end{aligned} \quad (111)$$

Der beschriebene Prozeß der Integration entspricht in Bezug auf die Gleichgewichtsverteilungsfunktion der Projektion des Phasenraums des mikrokanonischen Gesamtsystems mit dem Satz von unabhängigen Variablen $\{r_i, p_i, p_{\epsilon_j}, p_{\xi_h}, V, \epsilon_j, \xi_h\}$ in den Phasenraum des physikalischen Untersystems mit den Variablen $\{r_i, p_i, V\}$. Dadurch wird die exakte Wahrscheinlichkeitsdichte eines NPT-Ensembles erzeugt :

$$f_{NPT} \propto \exp\left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i} + \Phi(r, V) + P_{ext}V\right) . \quad (112)$$

Aus dem Zustandsintegral ist ersichtlich, daß sich die Dynamik der Ketten

Thermostaten mit $h = 2 \cdots M$ und Barostaten mit $j = 2 \cdots R$ völlig unabhängig vom restlichen System fortentwickelt. Nur der erste Thermostat und der erste Barostat sind direkt an das physikalische System gekoppelt. Demzufolge können die Bewegungsgleichungen der Ketten ohne weiteres verändert werden, um eine bessere Kontrolle des ersten Thermostaten und Barostaten zu ermöglichen.

3 Integration der Bewegungsgleichungen klassischer Systeme

3.1 Allgemeine numerische Integrationsverfahren

In diesem Unterkapitel wird ein allgemeines Integrationsverfahren der Molekulardynamik vorgestellt, das insbesondere auf den Gebieten der *Extended – system* und *Car – Parinello* Methoden immer mehr an Bedeutung gewinnt. Im Abschnitt 3.3 wird eine explizite Anwendung am Beispiel der Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* zur Generierung eines exakten NPT-Ensembles diskutiert, woraus sich als Endergebnis der zu implementierende numerische Integrationsalgorithmus ergibt. Das Grundprinzip der Methode beruht auf der Trotter-Zerlegung des klassischen Liouvilleoperators L , der für ein System von f Freiheitsgraden durch folgende Beziehung definiert ist :

$$iL = \{\dots, H\} = \sum_{j=1}^f \left[x_i \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right] . \quad (113)$$

Die Funktion $\Gamma = [x_i, p_i]$ beschreibt den Zustand des i -ten Freiheitsgrades eines Systems, in Abhängigkeit der Position x_i und deren konjugierten Impuls p_i , auf den die aktuelle Kraft F_i wirkt. Wenn L ein linear hermitischer Operator im Raum quadratisch integrierbarer Funktionen Γ darstellt, dann folgt für den klassischen Evolutionsoperator $U(t)$, welcher die zeitliche Entwicklung eines Zustandes im Phasenraum bestimmt :

$$U(t) = e^{iLt} . \quad (114)$$

Der Systemzustand zum Zeitpunkt t ist dann durch die Gleichung

$$\Gamma(t) = U(t)\Gamma(0) \quad (115)$$

gegeben. Dabei ist der Evolutionsoperator ein unitärer Operator, welcher der Eigenschaft $U(-t) = U^{-1}(t)$ gehorcht. Im nächsten Schritt wird eine Zerlegung des Liouvilleoperators vorgenommen :

$$iL = iL_1 + iL_2 . \quad (116)$$

Durch Anwendung des Trotter Theorems resultiert :

$$e^{i(L_1+L_2)t} = [e^{i(L_1+L_2)t/P}]^P = [e^{iL_1(\Delta t/2)} e^{iL_2\Delta t} e^{iL_1(\Delta t/2)}] + \mathcal{O}(t^3/P^2) . \quad (117)$$

mit $\Delta t = t/P$ für den Zeitschritt Δt . Infolgedessen ergibt sich für den diskreten Evolutionsoperator $G(\Delta t)$ des Systemzustandes :

$$G(\Delta t) = U_1(\Delta t/2) U_2(\Delta t) U_1(\Delta t/2) . \quad (118)$$

Die Anwendung der Trotter Faktorisierung auf den Evolutionsoperator ermöglicht seine Zerstückelung in die Teiloperatoren U_1 und U_2 . Diese können unterschiedliche Auswirkungen auf den Ausgangszustand $\Gamma(0)$ haben. Man erhält für die Teilzustände Γ_1 und Γ_2 :

$$\Gamma_1[\Delta t ; \Gamma(0)] = U_1(\Delta t) \Gamma(0) , \quad (119)$$

$$\Gamma_2[\Delta t ; \Gamma(0)] = U_2(\Delta t) \Gamma(0) . \quad (120)$$

Die unitären Eigenschaften dieser Teiloperatoren bewirken, daß die Integratoren, welche auf der Grundlage dieses Theorems abgeleitet wurden, ein reversibles Zeitverhalten aufweisen. Wird nun der gesamte diskrete Evolutionsoperator $G(\Delta t)$ nach folgender Vorschrift auf den Ausgangszustand $\Gamma(0)$ angewandt, so ergibt sich :

$$\begin{aligned} \Gamma(\Delta t) &= U_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) U_2(\Delta t) U_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \Gamma(0) , \\ &= U_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) U_2(\Delta t) \Gamma_1\left[\frac{\Delta t}{2} ; \Gamma(0)\right] , \\ \Gamma(\Delta t) &= U_1\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \Gamma_2\left[\Delta t ; \Gamma_1\left(\frac{\Delta t}{2} ; \Gamma(0)\right)\right] , \\ \Gamma(\Delta t) &= \Gamma_1\left[\frac{\Delta t}{2} ; \Gamma_2(\Delta t) ; \Gamma_1\left(\frac{\Delta t}{2} ; \Gamma(0)\right)\right] . \end{aligned} \quad (121)$$

Um die Vorgehensweise zu beschreiben, kann man sagen, daß das System im ersten Schritt durch Anwendung des ersten Teiloperators $e^{iL_1\Delta t/2}$ nach der Zeit $\Delta t/2$ vom Anfangszustand $\Gamma(0)$ in den intermediären Zustand Γ_2 getrieben wird. Eine wiederholte Anwendung der Operatoren auf den jeweils resultierenden Zwischenzustand bewirkt schließlich, daß nach dem Zeitschritt Δt der definierte Endzustand $\Gamma(\Delta t)$ erreicht wird. Unter Verwendung dieser Methode wurden in jüngster Zeit diverse neue Integrationsalgorithmen entwickelt. Als ein interessantes Beispiel hierfür sind die *Multiple – time – scale* Algorithmen zu erwähnen, welche neuerdings zur Integration der elektronischen und ionischen Bewegungsgleichungen der *Car – Parinello* Methoden benutzt werden. Eine weitere wichtige Anwendung findet sie auch auf dem Gebiet der *Extended – system* Methoden, zu denen insbesondere auch das *constant – pressure* Verfahren von Martyna *et al.* gehört.

3.2 Der Velocity-Verlet Algorithmus

Der Velocity-Verlet Algorithmus ist eine der meist verwendeten Integrationsmethoden der Molekulardynamik. Er kann über eine Zerlegung des Liouvilleoperators hergeleitet werden. Für die beiden Teiloperatoren iL_1 und iL_2 wird in diesem Falle definiert :

$$iL_1 = F(x) \frac{\partial}{\partial p}, \quad iL_2 = \dot{x} \frac{\partial}{\partial x} . \quad (122)$$

Die Aufspaltung des Evolutionsoperators $G(\Delta t)$ beruht auf dem Additionstheorem von Exponentialfunktionen und erfolgt nach einer Verallgemeinerung der symmetrischen Trotter-Faktorisierung :

$$G(\Delta t) = \left[\prod_{k=1}^{n-1} U_k(\Delta t/2) \right] U_n(\Delta t) \left[\prod_{k=1}^{n-1} U_{n-k}(\Delta t/2) \right]^P + \mathcal{O}(\Delta t^3/P^2) . \quad (123)$$

mit $P = t/\Delta t$. Hieraus ergibt sich der diskrete Evolutionsoperator, welcher den Zustand $\{x(0), p(0)\}$ in den Zustand $\{x(\Delta t), p(\Delta t)\}$ treibt :

$$G(\Delta t) = e^{(\Delta t/2)F(x)\frac{\partial}{\partial p}} e^{\Delta t \dot{x} \frac{\partial}{\partial x}} e^{(\Delta t/2)F(x)\frac{\partial}{\partial p}} . \quad (124)$$

Die Wirkungsweise der Teiloperatoren ist durch die allgemeine Eigenschaft des Translationsoperators gegeben :

$$\begin{aligned} e^{c(\frac{\partial}{\partial g(q)})} f(q) &= e^{c(\frac{\partial}{\partial g(q)})} f\{g^{-1}[g(q)]\} \\ &= f\{g^{-1}[g(q) + c]\} \end{aligned} \quad (125)$$

Hierbei muß c unabhängig von q sein. Durch Anwendung des Exponentialoperators auf den Ausgangszustand $\{x(0), p(0)\}$ erhält man als Ergebnis den Velocity-Verlet Algorithmus :

$$x(\Delta t) = x(0) + \Delta t \dot{x}(0) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{F[x(0)]}{m}, \quad (126)$$

$$\dot{x}(\Delta t) = \dot{x}(0) + \frac{\Delta t}{2m} \{F[x(0)] + F[x(\Delta t)]\} . \quad (127)$$

Die unitären Eigenschaften des Evolutionsoperators $G^{-1}(t) = G^\dagger(t) = G(-t)$ bewirken, daß die Integrationsgleichungen in Bezug auf das Zeitverhalten vollkommen reversibel sind. Dies trägt zur Stabilität des Algorithmus bei. Zur leichteren Anwendung kann die numerische Integration auch in Teilschritten durchgeführt werden. Zur Implementierung in Computerprogrammen wird

meistens folgende Form benutzt :

$$\dot{x}\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \dot{x}(0) + \frac{\Delta t}{2m}F[x(0)] , \quad (128)$$

$$x(\Delta t) = x(0) + \Delta t \dot{x}\left(\frac{\Delta t}{2}\right) , \quad (129)$$

$$\dot{x}(\Delta t) = \dot{x}\left(\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2m}F[x(\Delta t)] . \quad (130)$$

3.3 Integration der Bewegungsgleichungen eines NPT-Ensembles

Mit dem Ziel, eine korrekte numerische Lösung der Bewegungsgleichungen der *constant – pressure* Methode von Martyna *et al.* zu gewährleisten, wird im Rahmen dieser Arbeit eine explizite Herleitung des Integrationsverfahrens durchgeführt. Sie basiert auf der Grundlage der im Abschnitt 3.1 diskutierten Vorgehensweise. Zu Beginn wird der Liouville-Operator des Ensembles unter Berücksichtigung aller unabhängigen Variablen, welche zu einer vollständigen Beschreibung des Systems erforderlich sind, aufgestellt :

$$iL = \sum_{i=1}^N \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} + \sum_{i=1}^N \dot{r}_i \frac{\partial}{\partial r_i} + \dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon} + \dot{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} + \dot{p}_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} + \dot{p}_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi} . \quad (131)$$

In einem nächsten Schritt erfolgt eine Faktorisierung des Evolutionsoperators $G(\delta t)$ nach dem Prinzip der symmetrischen Trotter-Zerlegung mit dem Ergebnis :

$$G(\delta t) = e^{(\delta t/2)\dot{p}_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} e^{(\delta t/2)\dot{p}_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)\dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t)\dot{r}_i \frac{\partial}{\partial r_i}} e^{(\delta t)\dot{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}} e^{(\delta t)\dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon}} e^{(\delta t/2)\dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t/2)\dot{p}_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)\dot{p}_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} . \quad (132)$$

Nach Umformung der Beziehung, welche in den Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* die generalisierte Kraft auf das Teilchen i beschreibt, ergibt sich :

$$\dot{p}_i = F_i - \left(2 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} p_i - \frac{p_\xi}{Q} p_i + \frac{p_\epsilon}{W} p_i . \quad (133)$$

Durch anschließendes Einsetzen der Bewegungsgleichungen des betrachteten NPT-Ensembles folgt für den diskreten Evolutionsoperator $G(\delta t)$, welcher den Systemzustand vom aktuellen Ausgangszustand $t = 0$ in den erwünschten

Endzustand zur Zeit $t = \delta t$ treibt :

$$\begin{aligned}
G(\delta t) = & e^{(\delta t/2)p_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} e^{(\delta t/2)p_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)F_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{-(\delta t/2)(2+\frac{d}{N_f})\frac{p_\epsilon}{W}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} \\
& e^{-(\delta t/2)\frac{p_\xi}{Q}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t)\frac{p_\epsilon}{W}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t)\frac{p_\epsilon}{W}r_i \frac{\partial}{\partial r_i}} e^{(\delta t)\frac{p_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial r_i}} \\
& e^{(\delta t)\dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon}} e^{(\delta t)\dot{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}} e^{-(\delta t/2)\frac{p_\xi}{Q}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{-(\delta t/2)(2+\frac{d}{N_f})\frac{p_\epsilon}{W}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} \\
& e^{(\delta t/2)F_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t/2)p_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)p_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} .
\end{aligned} \tag{134}$$

Eine Faktorisierung nach diesem Schema erweist sich aus numerischen Gründen am günstigsten. Eine gewöhnliche Integration nach dem Standard Verlet Verfahren ist aufgrund des Reibungsfaktors $p_\epsilon r_i$ in der zeitlichen Ableitung der Teilchenpositionen r_i nicht möglich

$$r_i = \frac{p_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W}r_i . \tag{135}$$

Unter Benutzung der Gleichung, die den konjugierten Impuls der Barostatenposition p_ϵ beschreibt :

$$p_\epsilon = Wv_\epsilon = W \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} \right) , \tag{136}$$

folgt für den Evolutionsoperator $G(\delta t)$ der erzeugten Gesamtheit :

$$\begin{aligned}
G(\delta t) = & e^{(\delta t/2)p_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} e^{(\delta t/2)p_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)F_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{-(\delta t/2)(2+\frac{d}{N_f})\frac{p_\epsilon}{W}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} \\
& e^{-(\delta t/2)\frac{p_\xi}{Q}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(d\epsilon)p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(d\epsilon)r_i \frac{\partial}{\partial r_i}} e^{(\delta t)\frac{p_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial r_i}} e^{(\delta t)\dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon}} \\
& e^{(\delta t)\dot{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi}} e^{-(\delta t/2)\frac{p_\xi}{Q}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{-(\delta t/2)(2+\frac{d}{N_f})\frac{p_\epsilon}{W}p_i \frac{\partial}{\partial p_i}} \\
& e^{(\delta t/2)F_i \frac{\partial}{\partial p_i}} e^{(\delta t/2)p_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}} e^{(\delta t/2)p_\xi \frac{\partial}{\partial p_\xi}} .
\end{aligned} \tag{137}$$

Die explizite Einwirkung des Operators auf den Ausgangszustand $\Gamma(0)$ bewirkt, daß das System entlang seiner Trajektorie im Phasenraum in den Endzustand $\Gamma(\delta t)$ getrieben wird :

$$\Gamma \{r_i(\delta t), p_i(\delta t), \xi(\delta t), \epsilon(\delta t), p_\xi(\delta t), p_\epsilon(\delta t)\} = G(\delta t) \Gamma \{r_i(0), p_i(0), \xi(0), \epsilon(0), p_\xi(0), p_\epsilon(0)\} . \tag{138}$$

Dies führt im Endergebnis zu einem Integrationsalgorithmus, welcher die Differentialgleichungen der unabhängigen Variablen des Systems auf numerischem Wege löst. Bei einer Anwendung der Methode auf den Fall der Thermostaten und Barostaten der Nosé-Hoover Ketten ($h = 2 \cdots M, j = 2 \cdots R$) ist zu berücksichtigen, daß sich deren Dynamik unabhängig vom physikalischen System fortentwickelt. Infolgedessen lassen sich die zugehörigen Bewegungsgleichungen nach folgender Vorschrift separat integrieren :

$$G(\delta t) = e^{iL_1(\delta t/2)} \cdots e^{iL_{K-1}(\delta t/2)} e^{iL_K(\delta t/2)} e^{iL_{K-1}(\delta t/2)} \cdots e^{iL_1(\delta t/2)} . \tag{139}$$

K bedeutet hierbei die Länge der jeweiligen Barostaten bzw. Thermostaten der Nosé-Hoover Ketten. Die Faktorisierung beruht auf der verallgemeinerten Form der symmetrischen Trotter-Zerlegung, die zu einer Integration der Bewegungsgleichungen nach dem Standard Velocity-Verlet Verfahren führt.

3.4 Der Standard Verlet Algorithmus

Der Standard Verlet Algorithmus ist in der Molekulardynamik ebenso wie das Velocity-Verlet Verfahren eine weitverbreitete Integrationsmethode zur Lösung atomarer und molekularer Bewegungsgleichungen. Er läßt sich jedoch nicht mit Hilfe dieses Formalismus ableiten. Man erhält ihn stattdessen aus dem Velocity-Verlet Algorithmus unter Ausnutzung der Reversibilität des Zeitverhaltens :

$$x(0) - x(-\Delta t) = \dot{x}(0)\Delta t - \frac{\Delta t^2}{2m}F[x(0)] \quad . \quad (140)$$

Nach Subtraktion der resultierenden Rückwärts-Taylorreihe von der Taylorreihe der Teilchenpositionen, ergibt sich der Standard Verlet Algorithmus :

$$x(\Delta t) = 2x(0) - x(-\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m}F[x(0)] \quad , \quad (141)$$

$$\dot{x}(0) = \frac{x(\Delta t) - x(-\Delta t)}{2\Delta t} \quad . \quad (142)$$

Ein Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Geschwindigkeiten nicht explizit zu jedem Zeitpunkt t gemeinsam mit den Teilchenpositionen berechnet werden können. Sie lassen sich erst nachträglich aus dem Mittelwert der generalisierten Koordinaten des vorigen und folgenden Zeitschrittes ermitteln. Dies bewirkt, daß der Standard Verlet Algorithmus zur numerischen Lösung von Bewegungsgleichungen ungeeignet ist, in denen die Kräfte geschwindigkeitsabhängig sind. Hierzu gehören insbesondere die *constant – temperature* und *constant – pressure* Verfahren der *Extended – system* Methoden. Ein weiterer Nachteil ist, daß die Integration mit geringerer Genauigkeit als bei der äquivalenten Velocity-Verlet Form erfolgt, da mit Werten unterschiedlicher Größenordnung gerechnet wird. Der globale Fehler ist jedoch für beide Verfahren identisch. In den folgenden Unterkapiteln werden Methoden vorgestellt, die auf der Grundlage dieser beiden Algorithmen, die Einführung von Zwangsbedingungen auf die Teilchenpositionen und ihren entsprechenden ersten Ableitungen ermöglichen.

3.5 Dynamik unter Zwang

Die Molekulardynamik gewinnt in der heutigen Zeit zur Untersuchung makromolekularer Systeme immer mehr an Bedeutung. Bei wachsender Komplexität der betrachteten Fälle ist jedoch meist eine korrekte Erfassung der Bindungsverhältnisse, bei sinnvollem Zeitaufwand, nicht mehr möglich. Um den Zeitschritt bei der numerischen Integration der Bewegungsgleichungen auf einem vernünftigen Wert zu halten (zwischen 1-5 fs) und flexible Systeme mit einem Minimum an Freiheitsgraden beschreiben zu können, wurden neue Integrationsmethoden entwickelt, welche die Einführung von Zwangsbedingungen ermöglichen.

Ausgehend von der klassisch mechanischen Beschreibung wird die Wechselwirkung zwischen Atomen durch eine Potentialfunktion ausgedrückt, die in einen intramolekularen und intermolekularen Teil aufgespalten werden kann. Hierbei wird der intermolekularer Potentialterm meist durch die Summation von Paar-Paar-Wechselwirkungen genähert, während sich der intramolekulare Teil aus den additiven Energiebeiträgen der entsprechenden Bindungen, Bindungswinkel und Torsionswinkel des Moleküls zusammensetzt. Besitzt das Molekül schnelle und langsame Schwingungsfreiheitsgrade, in denen ein klarer Energieunterschied im Frequenzspektrum zu erkennen ist, dann können die höherfrequenten Vibrationen durch Auferlegung von Zwangsbedingungen vernachlässigt werden.

3.6 Der SHAKE-Algorithmus

Der SHAKE-Algorithmus, eingeführt von Ryckaert *et al.*, ist ein Verfahren zur Integration der Bewegungsgleichungen von Molekülen mit geometrischen Zwangsbedingungen, bei welchem die Beschreibung des dynamischen Verhaltens in kartesischen Koordinaten erfolgt. Dabei können sowohl Bindungslängen, Bindungswinkel, als auch Torsionswinkel berücksichtigt werden. Zum Beispiel kann der H-O-H Bindungswinkel im Wassermolekül durch die Einführung von Zwangsbedingungen auf die beiden O-H Bindungen und zusätzlich noch auf die H-H Bindung festgehalten werden. Zu ihrer Erfüllung müssen Zwangskräfte im Molekül wirken, die explizit in die Bewegungsgleichungen eingehen :

$$m\ddot{r}(t) = f[r(t)] + g[r(t)] \quad . \quad (143)$$

f beinhaltet die gesamten physikalischen Kräfte, die auf intermolekulare und intramolekulare Wechselwirkungen beruhen. g beschreibt diejenigen Kräfte, die dem Molekül die Einhaltung der Zwangsbedingungen ermöglicht. Die Zwangskräfte hängen im Normalfall vom gesamten mechanischen Zustand des Systems ab, wobei sich ihre funktionale Form je nach Art des Zwanges unterscheiden kann. Der Verlet Algorithmus beschreibt diese Art von Dynamik durch folgen-

de Bewegungsgleichung für die Teilchenpositionen :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \{f[r(t)] + g[r(t)]\} . \quad (144)$$

Die grundlegende Aufgabe des Integrationsverfahrens besteht darin, die dem System auferlegten Zwangsbedingungen bis zu einem vorgegebenen Genauigkeitsgrad einzuhalten. Hierbei muß die genaue Kenntnis der g -Funktionen nicht notwendigerweise zur Erfüllung der Konvergenzkriterien führen, da die zugrundeliegende Integrationsmethode, die auf dem Verlet-Algorithmus beruht, keine exakten Lösungen liefert. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten werden die Zwangskräfte g nur näherungsweise bestimmt und stattdessen eine genaue Einhaltung der geometrischen Zwangsbedingungen gefordert. Dies erfolgt durch eine geeignete Wahl der zeitabhängigen Lagrange-Multiplikatoren. Zur Berechnung der unbekannten Größen wurde ein spezielles Iterationsverfahren entwickelt, aus dem die neue Konfiguration zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ ermittelt werden kann. Dabei ist zu berücksichtigen, daß der SHAKE-Algorithmus Fehler gleicher Größenordnung wie die lokalen Fehler des Standard Verlet-Algorithmus liefert. Der SHAKE-Algorithmus lautet in seiner neuen Form, wobei $g_s[r(t)]$ nur eine Approximation der g -Funktionen darstellt :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m} \{f[r(t)] + g_s[r(t)]\} . \quad (145)$$

Zur Veranschaulichung wird die k -te von einer Gesamtzahl von l Zwangsbedingungen betrachtet, die zwischen den n_k Atomen eines Moleküls zur Bewahrung seiner Geometrie wirken. Der Effekt der resultierenden Zwangskräfte auf das bestimmte Atom i ergibt sich dann durch einen Ausdruck in folgender Form :

$$r_i^{try} = r_i^{prv} - \frac{\Delta t^2}{m_i} \gamma_k^{(\mathcal{N})} \nabla_{r_i(t)} \sigma_k , \quad i = 1, \dots, n_k . \quad (146)$$

r_i^{prv} bedeutet die Ausgangsposition des betrachteten Atoms im \mathcal{N} -ten Stadium des Iterationsprozesses. Dagegen ist r_i^{try} die neue Position, die durch Einwirkung der Zwangskraft erhalten wird. Der Parameter $\gamma_k^{(\mathcal{N})}$ wird als Lösung erster Ordnung aus den Zwangsbedingungen σ_k bestimmt :

$$\sigma_k (\{r_i^{try}\}_{i=1, n_k}) = T_k (\{\gamma_k\}_{k=1, l}) = 0 . \quad (147)$$

Der Term $\{T_k = 0\}_{k=1, l}$ steht für einen Satz von l Gleichungen, aus denen sich unter Einbeziehung der neuen Teilchenpositionen r_i^{try} ein allgemeiner Ausdruck für $\gamma_k^{(\mathcal{N})}$ ermitteln läßt

$$\gamma_k^{(\mathcal{N})} = \frac{\sigma_k (r_i^{prv})}{\Delta t^2 \left\{ \sum_{i=1}^{n_k} m_i^{-1} \nabla_{r_i^{prv}} \sigma_k \nabla_{r_i(t)} \sigma_k \right\}} . \quad (148)$$

Dabei werden bei der Entwicklung der Gleichungen in Potenzen von $\gamma_k^{\mathcal{N}}$ alle Terme höherer Ordnung als 1 vernachlässigt. Für den Fall zweier Atome i und j, welche einen konstanten Bindungsabstand d_{ij} beibehalten sollen, resultiert dann :

$$\gamma_k^{(\mathcal{N})} = \frac{\sigma_{ij}(r_i^{prv})}{\Delta t^2 \left\{ \frac{1}{m_i} \nabla_{r_i^{prv}} \sigma_{ij} \nabla_{r_i(t)} \sigma_{ij} + \frac{1}{m_j} \nabla_{r_j^{prv}} \sigma_{ij} \nabla_{r_j(t)} \sigma_{ij} \right\}} . \quad (149)$$

unter Berücksichtigung der Bedingung

$$\sigma_{ij}(r_i^{try}) = |r_i^{try} - r_j^{try}|^2 - d_{ij}^2 = 0 . \quad (150)$$

Wird der Iterationsvorgang mit den Positionen

$$r_i^{start}(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \{f[r_i(t)]\} \quad (151)$$

initiiert, welche dem Zwang nicht unterliegen, so folgt für die Koordinaten der Atome nach iterativer Anwendung von Gleichung (146) und Gleichung (148) auf die k -te Zwangsbedingung im \mathcal{N} -ten Stadium des Iterationsprozesses :

$$r_i^{try}(t + \Delta t) = r_i^{start}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k'=1}^l \lambda_{k'}^{(k\mathcal{N})} \nabla_{r_i(t)} \sigma_{k'} , \quad (152)$$

wobei

$$\begin{aligned} \lambda_{k'}^{(k\mathcal{N})} &= \sum_{\mathcal{N}'=1}^{\mathcal{N}} \gamma_{k'}^{(\mathcal{N}')} , & k' \leq k , \\ \lambda_{k'}^{(k\mathcal{N})} &= \sum_{\mathcal{N}'=1}^{\mathcal{N}-1} \gamma_{k'}^{(\mathcal{N}')} , & k' > k . \end{aligned} \quad (153)$$

Die Konvergenz der Iteration wird durch den Parameter $\mathcal{X}^{\mathcal{N}}$ gesteuert. Dieser definiert die maximale Abweichung von $\sigma_k(r_i^{prv})$ von Null für alle Zwangsbedingungen $k = 1, l$. Wenn $\mathcal{X}^{\mathcal{N}}$ den Wert des vorgegebenen Toleranzkriteriums unterschreitet, dann erfolgt der Abbruch im \mathcal{M} -ten Stadium der Iteration. Als Ergebnis erhält man die neuen Positionen zum Zeitpunkt $t + \Delta t$:

$$r_i^{try}(t + \Delta t) = r_i^{start}(t + \Delta t) - \frac{\Delta t^2}{m_i} \sum_{k=1}^l \lambda_k^{(l\mathcal{M})} \nabla_{r_i(t)} \sigma_k . \quad (154)$$

In der Programmierpraxis erfolgt die Abarbeitung der Zwangsbedingungen auf zyklischem Wege, d.h. der Koeffizient $\gamma_k^{(\mathcal{N})}$ wird in der \mathcal{N} -ten Iterationsschleife für die spezifische Zwangsbedingung k bestimmt und dann in Gleichung (146) eingesetzt. Dadurch erhält man einen Satz von verbesserten Koordinaten. Im Normalfall sind nur wenige Iterationschritte notwendig, um einen Genauigkeitsgrad von $10^{-6} - 10^{-7}$ in Bezug auf die Größe $\mathcal{X}^{\mathcal{N}}$ zu erreichen. Ein anderes verwandtes Integrationsverfahren, das die Einführung von Zwangsbedingungen ermöglicht, ist der RATTLE-Algorithmus.

3.7 Der RATTLE-Algorithmus

Der RATTLE-Algorithmus ist ein Iterationsverfahren, welches auf der Velocity-Verlet Methode beruht und infolgedessen in Grundzügen dessen Charakteristiken teilt. Die Positionen und Geschwindigkeiten werden gemeinsam zum definierten Zeitpunkt t bestimmt und hieraus die Positionen und Geschwindigkeiten vom nächsten Zeitschritt ermittelt. Deswegen ist der RATTLE-Algorithmus zur Lösung von Bewegungsgleichungen in Systemen, bei denen geschwindigkeitsabhängige Kräfte auftreten, besser geeignet. Die Genauigkeit, mit der die Berechnungen vollzogen werden können, ist im wesentlichen mit der Velocity-Verlet Form vergleichbar. Im Gegensatz zum SHAKE-Algorithmus müssen die Zwangsbedingungen außer von den Positionen auch noch von deren ersten Ableitungen nach der Zeit erfüllt werden. Für den Fall zweier Atome i und j , zwischen denen ein konstanter Bindungsabstand beibehalten werden soll, wird die Bedingung wie folgt definiert :

$$\sigma_{ij}(\{r(t)\}) = |r_i(t) - r_j(t)|^2 - d_{ij}^2 = 0 \quad . \quad (155)$$

Differenziert man die obige Gleichung nach der Zeit, ergibt sich die Bedingung, die durch die ersten Zeitableitungen der Teilchenpositionen eingehalten werden muß :

$$|\dot{r}_i(t) - \dot{r}_j(t)| |r_i(t) - r_j(t)| = 0 \quad . \quad (156)$$

Die Dynamik der Atome wird analog zur Gleichung (143) durch die neuen Kräfte beeinflusst :

$$m_i \ddot{r}_i(t) = f_i[r_i(t), \dot{r}(t)] + g_i[r_i(t), \dot{r}(t)] \quad . \quad (157)$$

f_i repräsentiert die physikalischen Kräfte und g_i die gesamten Zwangskräfte, die auf das Atom i wirken. Dabei hängt g_i mit den zeitabhängigen Lagrange-Multiplikatoren $\lambda_{ij}(t)$ zusammen :

$$g_i = - \sum_j \lambda_{ij}(t) \nabla_{r_i(t)} \sigma_{ij} \quad . \quad (158)$$

In diesem Verfahren werden zwei separate Approximationen für die g-Funktionen gemacht. Dies führt dazu, daß die Zwangsbedingungen der Atompositionen und deren zeitlichen Ableitungen zu jedem Zeitpunkt der Berechnung bis zu einem erwünschten Genauigkeitsgrad erfüllt werden können. Durch Einsetzen der gesamten Kräfte in den Velocity-Verlet Algorithmus folgt :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t \dot{r}(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \left[f_i(t) - 2 \sum_j \lambda_{RRij}(t) r_{ij}(t) \right] , \quad (159)$$

$$\begin{aligned} \dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} & \left[f_i(t) - 2 \sum_j \lambda_{RRij}(t) r_{ij}(t) + \right. \\ & \left. + f_i(t + \Delta t) - 2 \sum_j \lambda_{RVij}(t + \Delta t) r_{ij}(t + \Delta t) \right] . \end{aligned} \quad (160)$$

Der Iterationsvorgang erfolgt durch eine einfache Veränderung des SHAKE-Verfahrens. Hierzu werden die nachstehenden Größen definiert :

$$g_{ij} = \Delta t \lambda_{RRij}(t) , \quad (161)$$

$$k_{ij} = \Delta t \lambda_{RVij}(t + \Delta t) , \quad (162)$$

$$q_i = \dot{r}_i(t) + \left(\frac{\Delta t}{2m_i}\right)f_i(t) - \left(\frac{1}{m_i}\right)\sum_j g_{ij}r_{ij}(t) . \quad (163)$$

Daraus ergibt sich für die Gleichungen (159) und (160) :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \Delta t q_i , \quad (164)$$

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = q_i + \left(\frac{\Delta t}{2m_i}\right)f_i(t + \Delta t) - \frac{1}{m_i}\sum_j k_{ij}r_{ij}(t + \Delta t) . \quad (165)$$

Man betrachte nun die Zwangsbedingung, welche zwischen den beiden Atomen i und j herrscht. Um einen Wert für den Koeffizienten g_{ij} zu bekommen, wird zur Initiierung der Iteration eine Approximation s_{ij} des interatomaren Abstandvektors ermittelt :

$$s_{ij} = r_i(t) + \Delta t q_i(t) - r_j(t) + \Delta t q_j(t) \quad (166)$$

mit

$$q_i = \dot{r}_i(t) + \left(\frac{\Delta t}{2m_i}\right)f_i(t) , \quad i = 1, \dots, N . \quad (167)$$

Wird das vorgegebene Toleranzkriterium durch die Differenz $|s_{ij}|^2 - d_{ij}^2$ unterschritten, so wird der Iterationsschritt mit einer neuen Zwangsbedingung wiederholt. Trifft dies nicht zu, müssen die Größen q_i und q_j mit einer zu g proportionalen Kraft korrigiert werden. Man erhält die neuen Werte für die Atompositionen :

$$r_i^{try} = r_i(t) + \Delta t \left[q_i - g r_{ij}(t) / m_i \right] , \quad (168)$$

$$r_j^{try} = r_j(t) + \Delta t \left[q_j + g r_{ij}(t) / m_j \right] . \quad (169)$$

Dabei wird die g -Funktion so gewählt, daß die Bedingung

$$|r_i^{try} - r_j^{try}|^2 = d_{ij}^2 \quad (170)$$

zum Zeitpunkt t erfüllt wird. Setzt man die erhaltenen Koordinaten in die obige Gleichung ein und löst unter Vernachlässigung der Potenzen 2.Ordnung nach g auf, so ergibt sich :

$$g = (s_{ij}^2 - d_{ij}^2) / 2\Delta t |s_{ij} \cdot r_{ij}(t)| (m_i^{-1} + m_j^{-1}) . \quad (171)$$

Mit Hilfe dieser Größe können nun auch die neuen q_i und q_j bestimmt werden. Die Iterationsprozedur wird mit der nächsten Zwangsbedingung erneut durchlaufen, solange bis sie alle innerhalb des erwünschten Konvergenzkriteriums liegen. Somit sind in diesem Stadium des Verfahrens alle Koordinaten der Atome $r_i(t + \Delta t)$ des nächsten Zeitschrittes bekannt. Aufgrund dieser Tatsache können jetzt die neuen physikalischen Kräfte $f_i(t + \Delta t)$ des Systems berechnet werden. Anschließend wird ein erneuter Iterationsprozess gestartet, in welchem die zeitlichen Ableitungen der Teilchenpositionen $\dot{r}_i(t + \Delta t)$ behandelt werden. Zu Beginn der Iteration setzt man für die Ableitungen der Atomkoordinaten

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = q_i + \frac{\Delta t}{2m_i} f_i(t + \Delta t) \quad (172)$$

und berechnet das Produkt, das aus der zeitlichen Differentiation der betrachteten Zwangsbedingung folgt :

$$\left| \dot{r}_i^{try} - \dot{r}_j^{try} \right| \left| r_i(t + \Delta t) - r_j(t + \Delta t) \right| = 0 \quad . \quad (173)$$

Wenn das resultierende Skalarprodukt innerhalb des vorgegebenen Toleranzkriteriums liegt, wird die Prozedur mit der nächsten Bedingung wiederholt. Andernfalls müssen die Ableitungen einer Korrektur entsprechend den Positionen unterzogen werden. Für die beiden Atome i und j ergibt sich :

$$\dot{r}_i^{try} = \dot{r}_i(t + \Delta t) - k r_{ij}(t + \Delta t) / m_i , \quad (174)$$

$$\dot{r}_j^{try} = \dot{r}_j(t + \Delta t) + k r_{ij}(t + \Delta t) / m_j \quad . \quad (175)$$

Dabei wird die Größe k so gewählt, daß der Vektor $\dot{r}_i^{try} - \dot{r}_j^{try}$ senkrecht auf dem interatomaren Abstandsvektor $r_{ij}(t + \Delta t)$ steht. Hieraus folgt dann für den k -Koeffizienten :

$$k = r_{ij}(t + \Delta t) \cdot |\dot{r}_i(t + \Delta t) - \dot{r}_j(t + \Delta t)| / d_{ij}^2 (m_i^{-1} + m_j^{-1}) \quad . \quad (176)$$

Dieser zyklische Iterationsvorgang wird solange wiederholt bis alle Zwangsbedingungen das vorgegebene Konvergenzkriterium erfüllen.

4 Programmierung des kombinierten NPT-Verfahrens

Dieses Kapitel beschreibt die Vorgehensweise zur Implementierung des kombinierten NPT-Verfahrens von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten. Zu Beginn wird ein Einblick in das Hauptprogramm *nptrelax* gegeben, dessen wesentliche Aufgabe in der Kontrolle des Programmablaufes besteht. Als nächstes erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Routine *nptrattle*. Sie spielt eine bedeutende Rolle in der Steuerung der numerischen Integration und Berechnung der erwünschten Daten. Schließlich werden die beiden Module *nptpos* und *nptvel* vorgestellt, welche die Berechnung der Teilchenpositionen und Teilchengeschwindigkeiten unter Berücksichtigung von Zwangsbedingungen ermöglichen. Dabei wird insbesondere auf die Programmierung des Iterationsvorganges eingegangen und verschiedene Implementierungsmöglichkeiten anhand von Beispielen diskutiert.

4.1 Aufbau und Funktion des Hauptprogramms *nptrelax*

Das Hauptprogramm *nptrelax* ist die zentrale Programmeinheit, die den gesamten Ablauf der MD-Simulation bestimmt. Seine Funktion besteht im wesentlichen in der Vorbereitung des numerischen Integrationsprozesses und der Festlegung des statistischen Ensembles. Diesbezüglich kann eine Auswahl zwischen verschiedenen Algorithmen getroffen werden. Um eine Übersicht über den Aufbau dieser Routine zu geben, dient die schematische Darstellung in Abbildung (1). Zu Beginn wird die Initialisierung der Simulation vorgenommen. Diese Aufgabe wird im wesentlichen von der Routine *runctr* übernommen, deren Funktion im Einlesen der Eingabeparameter und Bestimmung der Startkonfiguration besteht. Die hierfür erforderlichen Daten müssen im Vorfeld eines Laufes in einer Eingabedatei vorgegeben werden. Nach anschließender Anwendung eines Setup-Programms werden sie je nach Informationsgehalt in eine entsprechende Kontrolldatei oder Konfigurationsdatei geschrieben, aus denen das Unterprogramm *runctr* nach Starten des Simulationsprozesses seine Daten bezieht. Auf diese Weise wird der überwiegende Teil der für den Lauf benötigten Informationen erhalten. Hierzu zählen zum Beispiel die äußeren, makroskopischen Bedingungen, wie die Temperatur und das Volumen, der Zeitschritt und noch andere wichtige laufspezifische Kontrollparameter. Ein weiteres Modul, das auch in dieser Phase mitwirkt, ist die Routine *setup*. Sie bestimmt die Art und Anzahl der im betrachteten physikalischen System auftretenden Atomsorten und legt die unter ihnen herrschenden Zwangsbedingungen fest. Der zweite Teil der Initialisierungsprozedur ist von der Wahl des Simulationsverfahrens abhängig. Soll der MD-Lauf im NVT-Ensemble ausgeführt werden,

muß die Anfangstemperatur unter Benutzung des Unterprogramms *scale* auf den gewünschten Wert skaliert werden. Dagegen erfordert die Verwendung der NPT-Methode von Martyna *et al.* die Vorausbestimmung der gesamten physikalischen Kräfte des Systems, die mit Hilfe einer Kraft-Routine ermittelt werden müssen. Sie werden zur Berechnung des Virialteils des molekularen, internen Drucks benötigt, der zur Bestimmung der Anfangsbeschleunigung des ersten Barostaten beiträgt. Im nachfolgenden Unterprogramm *ininpt* wird die Initialisierung des NPT-Verfahrens vorgenommen. Hier wird zunächst die Anzahl der Thermostaten und Barostaten der Nosé-Hoover Ketten spezifiziert und die zugehörigen fiktiven Massen berechnet. Anschließend muß der Ausgangszustand dieser Untersysteme festgelegt werden, welcher durch die Angabe der Positionen und Geschwindigkeiten vollständig definiert ist. Im Normalfall wird der Energiegehalt der Thermostaten und Barostaten gleich Null gesetzt, d.h., sie besitzen zu Beginn der Simulation keine kinetische und potentielle Energie. Um die Wirkung der Umgebung des physikalischen Systems dennoch zu aktivieren, wird dem jeweils ersten Thermostaten und Barostaten der Kette eine Anfangsbeschleunigung zugewiesen, zu deren Ermittlung die Kenntnis des internen Drucks und der kinetischen Energie des Systems erforderlich ist. Ihre Bestimmung übernimmt das Unterprogramm *prfeps*. Hieraus lassen sich schließlich die erwünschten Beschleunigungen des Ausgangszustandes berechnen.

Eine weitere Möglichkeit der Initialisierung besteht darin, die Geschwindigkeiten der umgebenden Untersysteme analog zu den Teilchengeschwindigkeiten aus einer Maxwell-Boltzmann Verteilung zu erhalten. In diesem Fall geht man von der Vorstellung aus, die einzelnen Thermostaten und Barostaten der Ketten als Partikel mit einer zugehörigen fiktiven Masse aufzufassen. Eine erhebliche Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung läßt sich jedoch mit Hilfe dieser Maßnahme nicht erzielen. Im nächsten Schritt muß über eine Programmverzweigung das Ensemble selektiert werden, in welchem die Simulation stattfinden soll. Dabei besteht die Möglichkeit in der Benutzung von NPT- oder NVT-Algorithmen. Soll ein MD-Lauf unter isobar-isothermen Bedingungen ausgeführt werden, kann eine Wahl zwischen der RATTLE-Version der NPT-Methode von Martyna *et al.* und dem Verfahren von Evans *et al.* getroffen werden. Dagegen wird zur Durchführung einer Simulation im NVT-Ensemble der Velocity-Scaling Algorithmus von Haile *et al.* angeboten, welcher eine Behandlung der Zwangsbedingungen mit Hilfe des SHAKE- oder RATTLE-Verfahrens erlaubt. Anschließend wird die gesamte numerische Integration der Bewegungsgleichungen von den spezifischen Modulen übernommen. Das Hauptprogramm *nptrelax* wird erst am Schluß des Laufes wieder erreicht. In der letzten Phase des Programmablaufes wird im wesentlichen nur noch die Simulationsdauer bestimmt und alle Dateien geschlossen. Daraufhin wird das Programm beendet.

Abbildung 1: Schematischer Aufbau des Hauptprogramms nptrelax

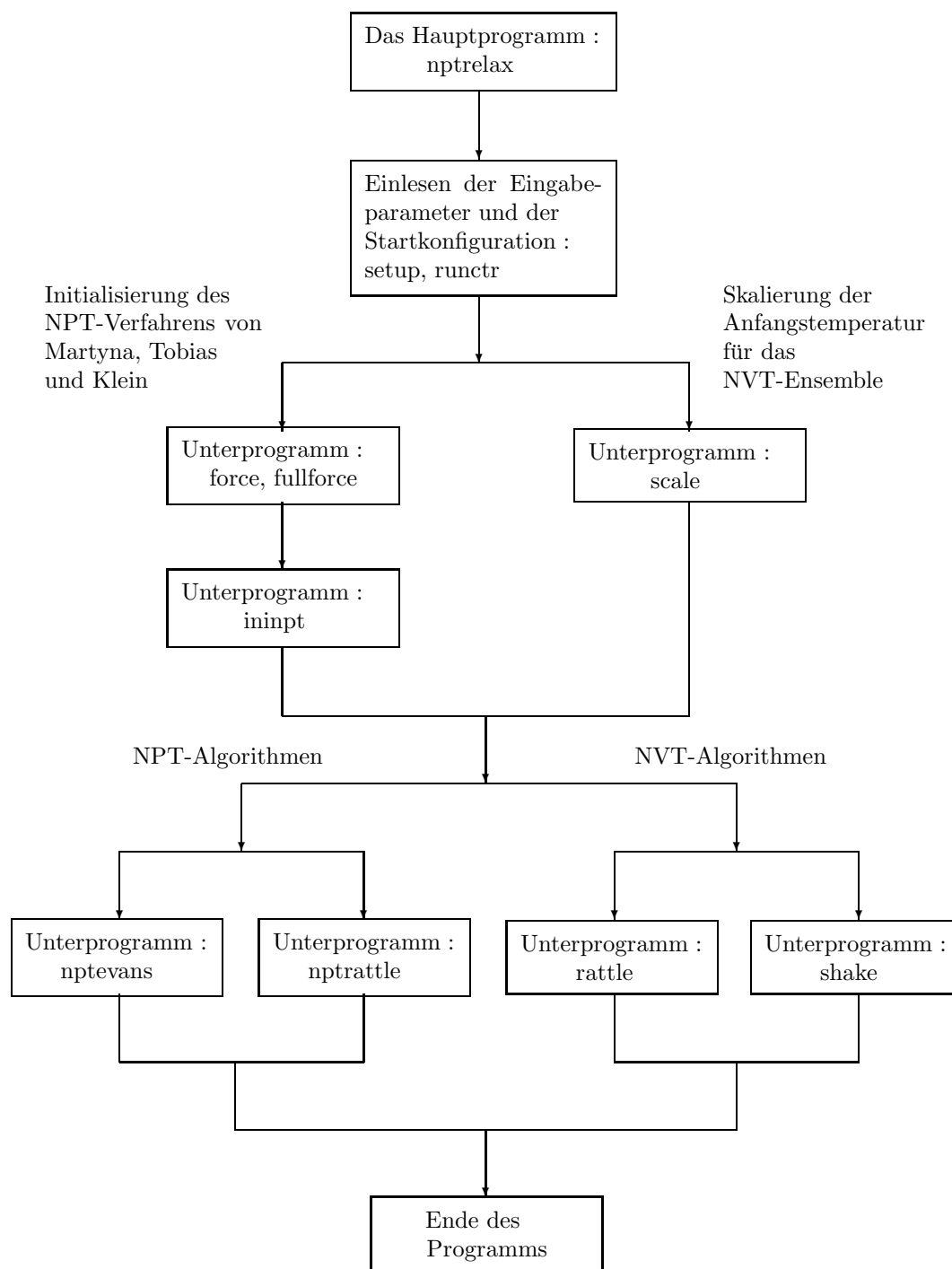
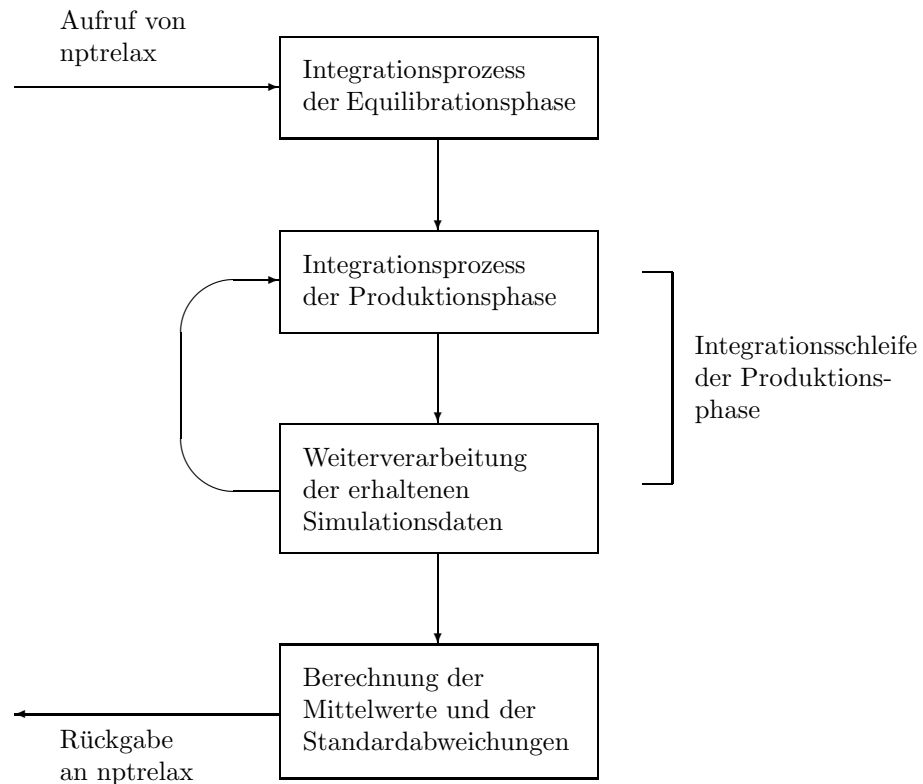


Abbildung 2: Schematischer Aufbau des Unterprogramms `nptrattle`



4.2 Steuerung der Integration und Erzeugung der Daten im Unterprogramm `nptrattle`

Nachdem die gesamten Vorinformationen, die zur Durchführung eines Laufes benötigt werden, im Hauptprogramm ermittelt worden sind, kann nun der eigentliche Simulationsprozeß gestartet werden. Zur Steuerung dieses Vorganges und Erzeugung der erwünschten Daten wurde für das NPT-Verfahren von Martyna *et al.* die Routine `nptrattle` entwickelt. Ihre Aufgabe besteht im wesentlichen aus vier Punkten, die in der Abbildung (2) schematisch dargestellt sind. Diese sollen nun im Folgenden diskutiert werden, um eine Übersicht über den Aufbau und den Ablauf dieser Routine zu geben. Bevor mit der Berechnung der Trajektorie begonnen wird, müssen alle Variablen initialisiert und

die Dateien geöffnet werden, in denen verfahrensspezifische Daten während der Simulation abgespeichert werden. Nachdem nun alle Vorkehrungen getroffen worden sind, kann die Equilibrationsphase gestartet werden. Ihre Rolle besteht darin, das Gesamtsystem ins Gleichgewicht zu bringen. Dabei ist der zugrundeliegende Integrationsvorgang vollkommen identisch mit dem der Produktionsphase. Jedoch tragen die in diesem Stadium erzeugten Daten nicht zur Mittelwertbildung bei. Eine anschauliche Beschreibung des Ablaufes der Equilibration zeigt die Abbildung (3). Zu Beginn der numerischen Integration werden die Thermostatenpositionen der Nosé-Hoover Ketten mit Hilfe der Routine *thermpos* berechnet. Ihre zeitliche Entwicklung ist völlig unabhängig von der Dynamik des physikalischen Systems. Sie werden infolgedessen nur zur Bestimmung der Erhaltungsgröße des Gesamtsystems gebraucht. Eine ähnliche Aussage kann auch für die Barostatenpositionen getroffen werden, welche im nächsten Schritt im Unterprogramm *barpos* berechnet werden. In diesem Falle ist jedoch die Kenntnis der ersten Barostatenposition ϵ_1 von Bedeutung, da sie gleich im Anschluß daran zur Ermittlung des Volumens V und der Dichte ρ verwendet wird :

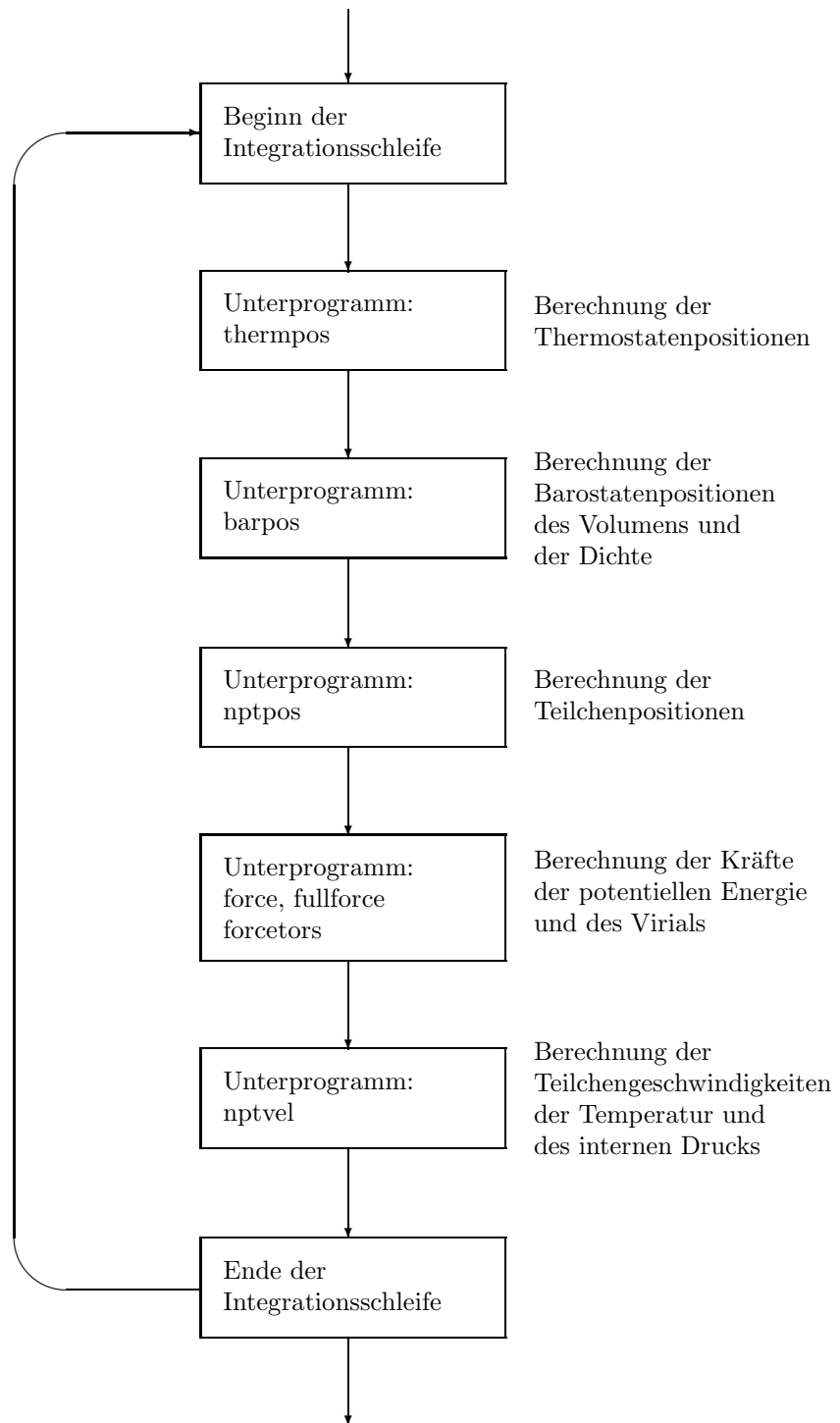
$$V(t + \Delta t) = V(t) \exp [d (\epsilon_1(t + \Delta t) - \epsilon_1(t))] , \quad (177)$$

$$\rho(t + \Delta t) = \frac{N}{V(t + \Delta t)} . \quad (178)$$

Aus der nachfolgenden Integrationsstufe wird die Konfiguration der Teilchen des physikalischen Systems erhalten. Zur Erfüllung dieser Aufgabe dient die Routine *nptpos*. Sie ermöglicht die Bestimmung der Atomkoordinaten unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Zwangsbedingungen, die in dieser Version mit Hilfe des RATTLE-Verfahrens behandelt werden. Zur näheren Erläuterung des iterativen Vorganges wird diesem Modul ein eigenes Unterkapitel gewidmet (s. Kap. 4.3). Aus der Kenntnis der neuen Kastenlänge der MD-Zelle und der Dichte lassen sich nun optional der Cutoff-Radius und die langreichweitigen Korrekturen, sogenannte *long – range corrections*, des aktuellen Zeitschrittes ermitteln. Durch die Freigabe dieser Parameter wird somit auch in Simulationen von Phasenübergängen, in denen starke Ausdehnungen des Zellvolumens auftreten, eine verbesserte Erfassung der Fernkräfte ermöglicht. Dieses Vorgehen erweist sich insbesondere bei Berechnungen, welche über einen großen Temperaturbereich ablaufen, von Nutzen. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Verdampfungsvorgang von Edelgasen. Bei der Erwärmung eines Systems von 864 Argonatomen von 10 K auf 130 K beträgt die Expansion des Volumens ungefähr 20000 \AA^3 . Der Cutoff-Radius *rcut* wird nun so gewählt, daß er in jedem Zeitschritt nur geringfügig kleiner als die halbe Kastenlänge *blength*/2 der MD-Box ist :

$$rcut = (blength - 0.1)/2.0 . \quad (179)$$

Abbildung 3: Integrationsprozess der Equilibrationsphase und Produktionsphase



Diese Einschränkung wird durch die *Minimum – Image* Konvention vorgegeben. Die *long – range corrections* stellen eine Näherung der langreichweitigen Kräfte dar. Zu ihrer Ermittlung geht man von der Annahme aus, daß die Anordnung der Nachbaratome in Bezug auf das betrachtete Atom ab einem bestimmten Abstand keine Rolle mehr spielt. Folglich kann diese Umgebung als Kontinuum mit einer bestimmten Teilchendichte ρ aufgefaßt werden, in welchem die Korrelationsfunktion $g(r)$ den Wert eins annimmt. Dabei werden die erhaltenen Korrekturen auf diejenigen Größen angewandt, welche direkt von den atomaren Wechselwirkungen abhängen. Zu diesen zählen die potentielle Energie und das Virial der Kräfte, das mit dem internen Druck verknüpft ist :

$$\mathcal{V}_{ges} \approx \mathcal{V}_{cut} + \mathcal{V}_{lrc} = \mathcal{V}_{cut} + 2\pi N\rho \int_{rcut}^{\infty} r^2 v(r) dr , \quad (180)$$

$$(P_{ext}V)_{ges} \approx (P_{ext}V)_{cut} + (P_{ext}V)_{lrc} , \quad (181)$$

$$= (P_{ext}V)_{cut} - \frac{2}{3}\pi N\rho \int_{rcut}^{\infty} r^2 w(r) dr .$$

In diesem Falle bedeutet $v(r)$ das Potential und \mathcal{V}_{ges} die approximierte potentielle Gesamtenergie des Systems, die sich aus den additiven Beiträgen innerhalb und außerhalb des Cutoff-Radius zusammensetzt. Entsprechendes gilt auch für die mechanische Arbeit $(P_{ext}V)_{ges}$, in der $w(r)$ das intermolekulare Virial darstellt :

$$w(r) = r \frac{\partial v(r)}{\partial r} . \quad (182)$$

Mit Hilfe des neuen Cutoff-Radius können nun in einem nächsten Schritt die physikalischen Kräfte und die potentielle Energie des Systems berechnet werden. Um diese Aufgabe zu erfüllen, müssen je nach Art der zu beschreibenden Wechselwirkungen unterschiedliche Kraft-Module programmiert werden. Eine relativ gute Beschreibung der potentiellen Wechselwirkungen zwischen Edelgasen und anderen atomaren Spezies läßt sich am einfachsten mit Hilfe von Lennard-Jones Potentialen wiedergeben :

$$v(r) = 4 \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] . \quad (183)$$

Dabei bedeutet der Parameter ε die Bindungsenergie zwischen zwei interagierenden Teilchen und σ deren Kontaktabstand. Diese Größen werden aus dem Experiment erhalten und sind abhängig von der Art der wechselwirkenden

Atome. Für die Berechnung von Kraftfeldern, die auf Lennard-Jones Potentialen beruhen, dienen die Module *force*, *force1* und *force2*, die aus dem Programmpaket DYNAMO 1.0 übernommen wurden. Für den Fall der C₆₀-Fullerene wurde die Routine *fullforce* erstellt. Das hierbei verwendete Potential ähnelt in seiner Form einem Lennard-Jones Potential. Es besitzt jedoch eine wesentlich kompliziertere Struktur und erfordert zur Ermittlung der physikalischen Kräfte einen erheblich höheren Rechenaufwand. Um den hierfür benötigten Zeitbedarf so klein wie möglich zu halten, wird der Fortran-Code des implementierten Wechselwirkungspotentials und dessen Gradienten mit Hilfe des Programms MAPLE V optimiert. Ein entsprechendes Vorgehen bietet sich auch für die Integrale der langreichweitigen Korrekturen der C₆₀-Fullerene an, zu deren Bestimmung die Unterprogramme *nptencorr* und *nptprcorr* angefertigt wurden. Da in den jeweiligen Simulationen der Cutoff-Radius während des Laufes nicht verändert wird, genügt es ihre Werte nur einmal in der Initialisierungsphase des NPT-Verfahrens, d.h. im Unterprogramm *ininpt* zu ermitteln. Zudem gibt es noch andere Wechselwirkungen, die mit den bisher genannten Potentialen nicht beschrieben werden können. Zu dieser Kategorie gehören die Torsionskräfte, die zum Beispiel bei der Drehung der Nitroso-Gruppe im Nitrosobenzolmolekül auftreten. Um diese Art von Bewegung in den jeweiligen Simulationen mitberücksichtigen zu können, wurde die Routine *forcetors* erstellt. Zu einer ausführlichen Diskussion der Theorie wird auf die Literatur verwiesen. Nachdem nun die gesamten physikalischen Kräfte des neuen Zeitschrittes bekannt sind, lassen sich als nächstes die Teilchengeschwindigkeiten auf iterativem Wege bestimmen. Zur Erfüllung dieser Aufgabe dient die Routine *nptvel*, die auf dem RATTLE-Verfahren basiert. Sie erlaubt die Behandlung von kinetischen Zwangsbedingungen, die durch die ersten Zeitableitungen der Teilchenpositionen befolgt werden müssen. Das Konvergenzverhalten der Geschwindigkeitsiteration ist für den gesamten numerischen Integrationsprozeß von zentraler Bedeutung. Daher wird eine detaillierte Diskussion des Aufbaus und des Iterationsablaufes dieser Programmeinheit im Unterkapitel (4.4) gegeben. Der anschließende Programmabschnitt kann optional zur Steuerung der äußeren Parameter verwendet werden. Eine gezielte Änderung der thermodynamischen Temperatur und des externen Drucks ermöglicht beispielsweise die Simulation von Phasenübergängen sowie eine Kontrolle der Gleichgewichtseinstellung. Weitere Aufgaben der Equilibrationsphase beziehen sich auf das Abspeichern und die Ausgabe der erzeugten Daten. Da sie für den Integrationsprozeß ohne Bedeutung sind, werden sie im Folgenden auch nicht näher diskutiert. Nachdem die Funktion des Equilibrationsvorganges darin bestand, das System ins Gleichgewicht zu bringen, kann nun in der Produktionsphase die Aufnahme der Daten zur Mittelwertbildung und Berechnung der Standardabweichungen beginnen. Der ihr zugrundeliegende Integrationsablauf ist mit dem der Equilibrationsphase vollkommen identisch (s. Abb. 3).

In diesem Fall werden jedoch die erhaltenen Simulationsdaten einem weiteren Verarbeitungsprozeß unterzogen, welcher im wesentlichen aus drei Punkten besteht :

1. Berechnung von Energien und thermodynamischen Gleichgewichtseigenschaften,
2. Abspeichern der erzeugten Konfigurationen und Aufnahme der Simulationsdaten zur späteren Ermittlung von Standardabweichungen,
3. Akkumulation der Simulationsdaten zur Mittelwertbildung.

Zur Charakterisierung eines NPT-Ensembles können mehrere wichtige Energiegrößen bestimmt werden. Hierzu zählen insbesondere die totale Energie H , die sich aus einem potentiellen und kinetischen Beitrag zusammensetzt, die instantane Enthalpie $H + P_{ext}V$ und die Erhaltungsgröße des Gesamtsystems \mathcal{H} . Aus der Kenntnis der Enthalpiefuktuationen kann die isobare Wärmekapazität C_p ermittelt werden :

$$C_p = \frac{1}{kT^2} \langle \delta (H + P_{ext}V)^2 \rangle_{NPT} \quad (184)$$

Eine ähnliches Maß kann für die Erhaltungsgröße des Gesamtsystems definiert werden. Sie besitzt hier die Bedeutung einer gemittelten Schwankung, mit der die Integrationsgenauigkeit überprüft werden kann :

$$\eta(\Delta t) = \frac{1}{N_k} \sum_{k=1}^{N_k} \frac{\mathcal{H}(k\Delta t) - \mathcal{H}(0)}{\mathcal{H}(0)} \quad (185)$$

In dieser Formel bedeutet N_k die gesamte Anzahl an durchlaufenen Zeitschritten Δt , in Bezug auf den Ausgangszustand zum Zeitpunkt $t=0$. Zusätzlich lassen sich für das NPT-Ensemble noch weitere thermodynamische Gleichgewichtseigenschaften angeben, zu denen zum Beispiel die isotherme Kompressibilität β_T gehört. Sie ist mit den Fluktuationen des Volumens verknüpft :

$$\beta_T = \frac{1}{kTV} \langle \delta V^2 \rangle_{NPT} \quad (186)$$

Weitere Vorgänge im Ablauf der Produktionsphase beziehen sich auf die Akkumulation und Abspeicherung der erzeugten Simulationsdaten, deren Funktion hauptsächlich in der Vorbereitung der nachfolgenden Auswertung besteht. Sie stellt den letzten Teil des Unterprogramms *nptrattle* dar und dient zur Berechnung der Mittelwerte und Standardabweichungen der simulierten Trajektorie. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse werden daraufhin in die Standardausgabe geschrieben und die Kontrolle des Programmablaufes an die Hauptroutine *nptrelax* zur Beendigung des Programms zurückgegeben.

4.3 Bestimmung der Konfiguration in der Routine *nptpos*

Das Unterprogramm *nptpos* dient zur numerischen Bestimmung der Teilchenpositionen aus den isobar-isothermen Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.*. Die implementierte Integrationsmethode beruht auf dem RATTLE-Verfahren, das in Grundzügen bereits im Unterkapitel (3.7) besprochen wurde. Sie ermöglicht eine iterative Behandlung von Zwangsbedingungen, deren Abarbeitung auf zyklischem Wege erfolgt. Eine anschauliche Beschreibung des Aufbaus dieser Routine wird in der Abbildung (4) gegeben. Hieraus läßt sich ersehen, daß die Integration in zwei Schritte unterteilt wird :

1. Berechnung der Koordinaten $r_i(t + \Delta t)$ und Geschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t/2)$ der Atome, die an den Zwangsbedingungen beteiligt sind,
2. Berechnung der Koordinaten $r_i(t + \Delta t)$ und Geschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t/2)$ der Atome, die keinen Zwangsbedingungen unterliegen.

Zu Beginn werden alle Atome berücksichtigt, die in den Zwangsbedingungen involviert sind. Dabei erfolgt die Initialisierung des Rattle-Verfahrens durch die Ermittlung ihrer zwangsfreien Koordinaten $r_i^{start}(t + \Delta t)$ und Geschwindigkeiten $v_i^{start}(t + \Delta t)$, die sich unter dem alleinigen Einfluß der generalisierten Beschleunigungen $acc_i(t)$ ergeben :

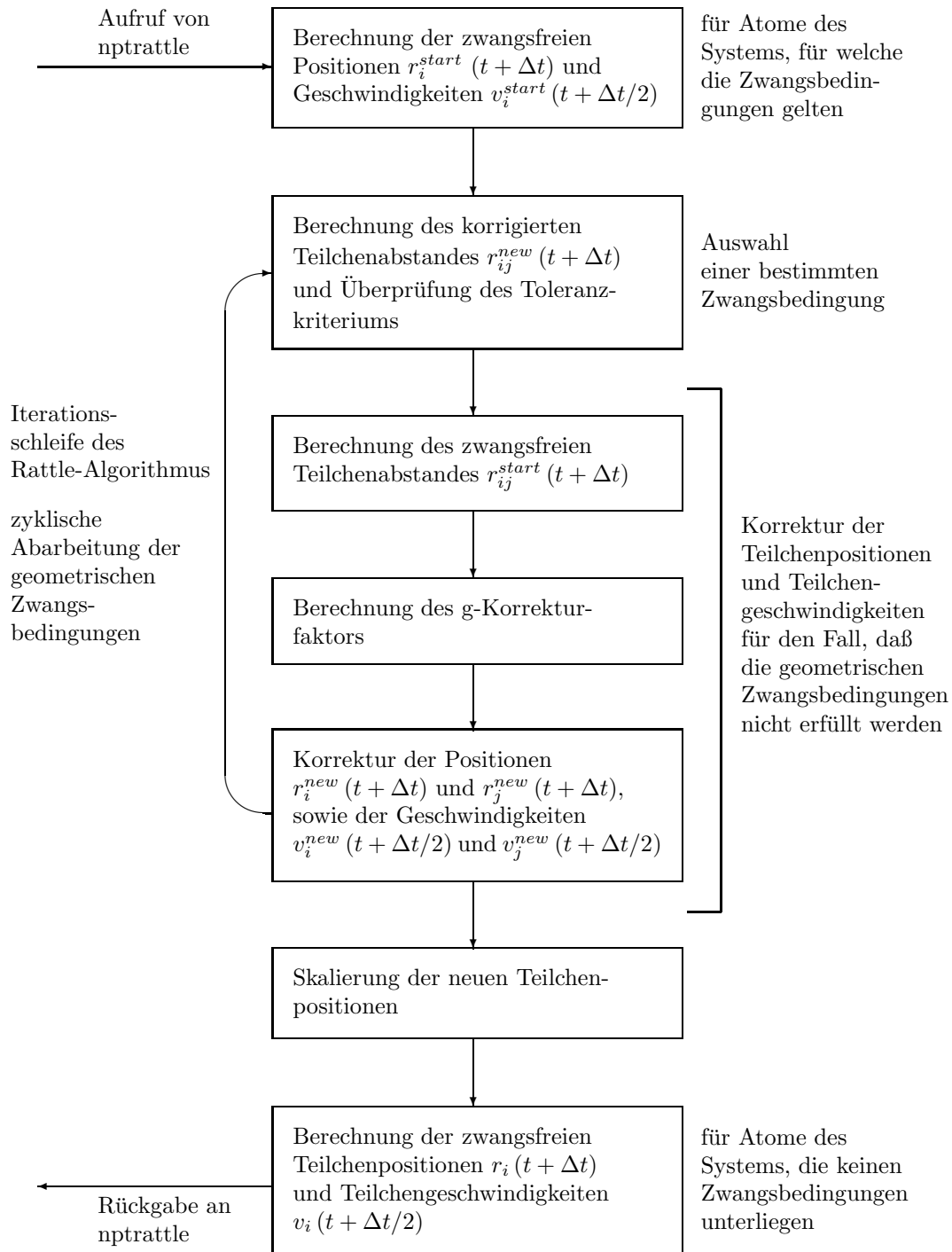
$$acc_i(t) = a_i(t) - \left(2 + \frac{d}{N_f}\right) v_i(t) v_{\epsilon_1}(t) - v_i(t) v_{\xi_1}(t) , \quad (187)$$

$$r_i^{start}(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \Delta t + acc_i(t) \frac{dt^2}{2} ,$$

$$v_i^{start}(t + \Delta t) = v_i(t) + acc_i(t) \frac{\Delta t}{2} .$$

Da in diesem Stadium des Programmablaufes alle Startgrößen bekannt sind, kann mit dem Iterationsvorgang begonnen werden. Im ersten Schleifendurchlauf wird eine spezifische Zwangsbedingung, die zwischen den beiden Atomen *i* und *j* vorliegen soll, selektiert und der bestehende Teilchenabstand $r_{ij}^{new}(t + \Delta t) = r_{ij}^{start}(t + \Delta t)$ berechnet. Wird das vorgegebene Toleranzkriterium *epspos* durch die Differenz $|r_{ij}^{new}(t + \Delta t)|^2 - d_{ij}^2$ unterschritten, so wird dieser Vorgang mit einer neuen Zwangsbedingung wiederholt. In den gesamten Simulationen dieser Arbeit wurde der Wert für *epspos* gleich $10^{-4} \hat{=} 10^{-2} \text{Å}$ gesetzt. Eine höhere Konvergenzgenauigkeit kann mit dieser NPT-Methode nicht erzielt werden. Für den Fall, daß das Kriterium nicht erfüllt wird, muß eine Korrektur der Positionen und Geschwindigkeiten erfolgen.

Abbildung 4: Schematischer Aufbau des Unterprogramms nptrattle



Zu diesem Zweck muß als erstes der g-Koeffizient ermittelt werden. Seine Berechnung erfolgt mit Hilfe der Formel (171) im Unterkapitel (3.7), multipliziert mit dem Zeitschritt Δt . Hierzu ist die Kenntnis der zwangsfreien und korrigierten Teilchenabstände $r_{ij}^{start}(t + \Delta t)$ beziehungsweise $r_{ij}^{new}(t + \Delta t)$ erforderlich, deren Werte zu Beginn des Iterationsverlaufs übereinstimmen. Sobald der g-Koeffizient bekannt ist, können die geometrischen Korrekturen vorgenommen werden. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß im NPT-Ensemble die realen physikalischen Geschwindigkeiten der Teilchen v_i nicht mit den ersten Zeitableitungen der Positionen \dot{r}_i identisch sind. Stattdessen stehen sie über die nachfolgende Beziehung in Relation :

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = v_i(t + \Delta t) + v_{\epsilon_1}(t + \Delta t) r_i(t + \Delta t) \quad . \quad (188)$$

In diesem Falle müssen die kinetischen Zwangsbedingungen von den \dot{r}_i -Variablen im Zeitschritt $t + \Delta t$ erfüllt werden. Da aber in diesem Stadium des Integrationsprozesses diese Größen noch nicht bekannt sind, werden die geometrischen Korrekturen auf die physikalischen Geschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t/2)$ angewandt :

$$\begin{aligned} v_i^{new}(t + \Delta t/2) &= v_i^{int}(t + \Delta t/2) - g r_{ij}(t)/m_i , \\ v_j^{new}(t + \Delta t/2) &= v_j^{int}(t + \Delta t/2) + g r_{ij}(t)/m_j \quad . \end{aligned} \quad (189)$$

Für die Teilchenpositionen gilt entsprechend :

$$\begin{aligned} r_i^{new}(t + \Delta t) &= r_i^{int}(t + \Delta t) - g r_{ij}(t)/(m_i \Delta t) , \\ r_j^{new}(t + \Delta t) &= r_j^{int}(t + \Delta t) + g r_{ij}(t)/(m_j \Delta t) \quad . \end{aligned} \quad (190)$$

Nach diesem Schritt sind die neuen Positionen $r_i^{new}(t + \Delta t)$ und $r_j^{new}(t + \Delta t)$ bestimmt und die nächste Zwangsbedingung kann berücksichtigt werden. Die Iteration wird solange fortgesetzt bis alle Zwangsbedingungen gleichermaßen erfüllt sind. Daraufhin müssen die resultierenden Teilchenpositionen noch mit dem Faktor $e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t), \cdot]}$ skaliert werden. Man erhält schließlich die erwünschten Koordinaten $r_i(t + \Delta t)$ des neuen Zeitschrittes. Für Atome, die nicht an den Zwangsbedingungen beteiligt sind, wird eine einfache Integration nach den Gleichungen (187) vorgenommen. Nach diesem letzten Rechenvorgang ist die Aufgabe der Routine *nptpos* erfüllt und die Kontrolle des Programmablaufes wird an die aufrufende Programmeinheit *nptrattle* zurückgegeben.

4.4 Bestimmung der Teilchengeschwindigkeiten im Unterprogramm *nptvel*

Die Routine *nptvel* besitzt eine zentrale Bedeutung für den gesamten Ablauf der NPT-Simulation. Ihre vorrangige Aufgabe besteht in der Ermittlung der Teilchengeschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t)$ des physikalischen Systems sowie der gesamten Barostatengeschwindigkeiten $v_{\epsilon_j}(t + \Delta t)$ und der Thermostatengeschwindigkeiten $v_{\xi_h}(t + \Delta t)$ der umgebenden Nosé-Hoover Ketten. Die numerische Bestimmung dieser Variablen erfolgt analog zum nahe verwandten Velocity-Verlet Verfahren über einen Iterationsprozeß, dessen Konvergenzverhalten maßgeblich von der Art und Weise der Implementierung beeinflusst wird. Außerdem wird durch die zusätzliche Verwendung des RATTLE-Algorithmus die Behandlung von Zwangsbedingungen ermöglicht. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß die beiden Vorgänge im isobar-isothermen Ensemble, im Unterschied zum kanonischen Ensemble, nicht mehr unabhängig voneinander ablaufen können. Dieser Aspekt spielt eine entscheidende Rolle bei der Programmierung des Unterprogramms *nptvel* und determiniert die Lösungsstrategie, die zur numerischen Integration der Bewegungsgleichungen erforderlich ist. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus der Tatsache, daß alle zeitlichen Ableitungen der Teilchenpositionen $\dot{r}_i(t + \Delta t)$ über die Geschwindigkeit des ersten Barostaten v_{ϵ_1} gekoppelt sind

$$\dot{r}_i(t + \Delta t) = v_i(t + \Delta t) + v_{\epsilon_1}(t + \Delta t) r_i(t + \Delta t) \quad . \quad (191)$$

Dabei erfolgt die numerische Bestimmung von $v_{\epsilon_1}(t + \Delta t)$ mit Hilfe des Standard Velocity-Verlet Verfahrens

$$v_{\epsilon_1}(t + \Delta t) = v_{\epsilon_1}(t) + \left[\frac{\dot{p}_{\epsilon_1}(t)}{W_1} + \frac{\dot{p}_{\epsilon_1}(t + \Delta t)}{W_1} \right] \frac{\Delta t}{2} \quad . \quad (192)$$

In dieser Gleichung (*) beschreibt \dot{p}_{ϵ_1}/W_1 die Beschleunigung des ersten Barostaten. Sie ist über folgende Beziehung mit dem internen Druck P_{int} verknüpft :

$$\dot{p}_{\epsilon_1} = d V (P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_{\epsilon_1} \quad . \quad (193)$$

Werden dem System nun Zwangsbedingungen auferlegt, spaltet der Virialteil des internen Drucks in zwei unterschiedliche Terme, die sich aus den physikalischen Kräften f_i^{uconst} und den Zwangskräften f_i^{const} ergeben

$$P_{int} = \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N (r_i f_i^{uconst} + r_i f_i^{const}) \right\} \quad . \quad (194)$$

*Siehe Integrationsgleichungen im Anhang (9.2).

Hieraus ist zu ersehen, daß die Berechnung von $v_{\epsilon_1}(t + \Delta t)$ die gleichzeitige Kenntnis der gesamten Zwangskräfte des Systems erfordert. Um auch in diesem Fall eine numerische Integration zu ermöglichen, müssen infolgedessen beide Iterationsprozesse überlagert werden. Sie können nicht mehr unabhängig voneinander ablaufen. Dies bedeutet für die Programmierung, daß der RATTLE-Algorithmus in die übergeordnete Geschwindigkeitsiteration eingebaut werden muß. Dadurch lassen sich alle erwünschten Größen unter gleichzeitiger Berücksichtigung von Zwangsbedingungen ermitteln. Diesbezüglich ist zu beachten, daß das Konvergenzverhalten des Gesamtprozesses ausschlaggebend vom Zusammenspiel der beiden Iterationsverfahren beeinflusst wird. Mit dem Ziel, eine optimale numerische Integration zu gewährleisten, wurden daher mehrere Implementierungsmöglichkeiten getestet. Das Ergebnis aus diesen Versuchen wurde als Grundlage für die Routine *nptvel* gewählt und für alle Simulationen dieser Arbeit, die auf dem NPT-Verfahren von Martyna *et al.* beruhen, verwendet. Einen Überblick über den Aufbau dieses Moduls wird in den Abbildungen (5) und (6) gegeben.

Im ersten Teil des Unterprogramms wird die Initialisierungsphase der Iteration durchlaufen. Ihre Funktion besteht in der Ermittlung der gesamten Größen, die zum Starten dieses Vorganges benötigt werden. Zu Beginn erfolgt die Berechnung der gesamten Barostatengeschwindigkeiten v_{ϵ_j} und Thermostaten-
geschwindigkeiten v_{ξ_h} der Nosé-Hoover Ketten mit Hilfe des Velocity-Verlet Verfahrens zum Zeitpunkt $t + \Delta t/2$. Anschließend wird eine Abschätzung derselben Größen im neuen Zeitschritt $t + \Delta t$ vorgenommen. Zur Erfüllung dieser Aufgabe werden die nachstehenden Formeln benutzt :

$$v_{\xi_h}^{k=1}(t + \Delta t) = v_{\xi_h}(t - \Delta t) + 2 a_{\xi_h}(t) \Delta t , \quad (195)$$

$$v_{\epsilon_j}^{k=1}(t + \Delta t) = v_{\epsilon_j}(t - \Delta t) + 2 a_{\epsilon_j}(t) \Delta t . \quad (196)$$

Dabei definiert k den aktuellen Iterationsschritt und die Variablen a_{ξ_h} und a_{ϵ_j} die jeweiligen Beschleunigungen der Thermostaten- und Barostatenketten. Sie hängen über die zugehörigen fiktiven Massen mit den Zeitableitungen der Impulse zusammen

$$a_{\xi_h} = \frac{\dot{p}_{\xi_h}}{Q_h} , \quad a_{\epsilon_j} = \frac{\dot{p}_{\epsilon_j}}{W_j} . \quad (197)$$

Als nächstes werden die physikalischen Teilchengeschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t/2)$, die bereits im Unterprogramm *nptpos* bestimmt wurden, mit dem Skalierungsfaktor $e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]}$ multipliziert und der Term $a_i(t + \Delta t) \Delta t/2$ mit den neuen Teilchenbeschleunigungen hinzuaddiert

$$v_i^c(t + \Delta t) = v_i(t + \Delta t/2) e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]} + a_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2} . \quad (198)$$

Abbildung 5: Schematischer Aufbau der Geschwindigkeitsiteration in der Routine nptvel

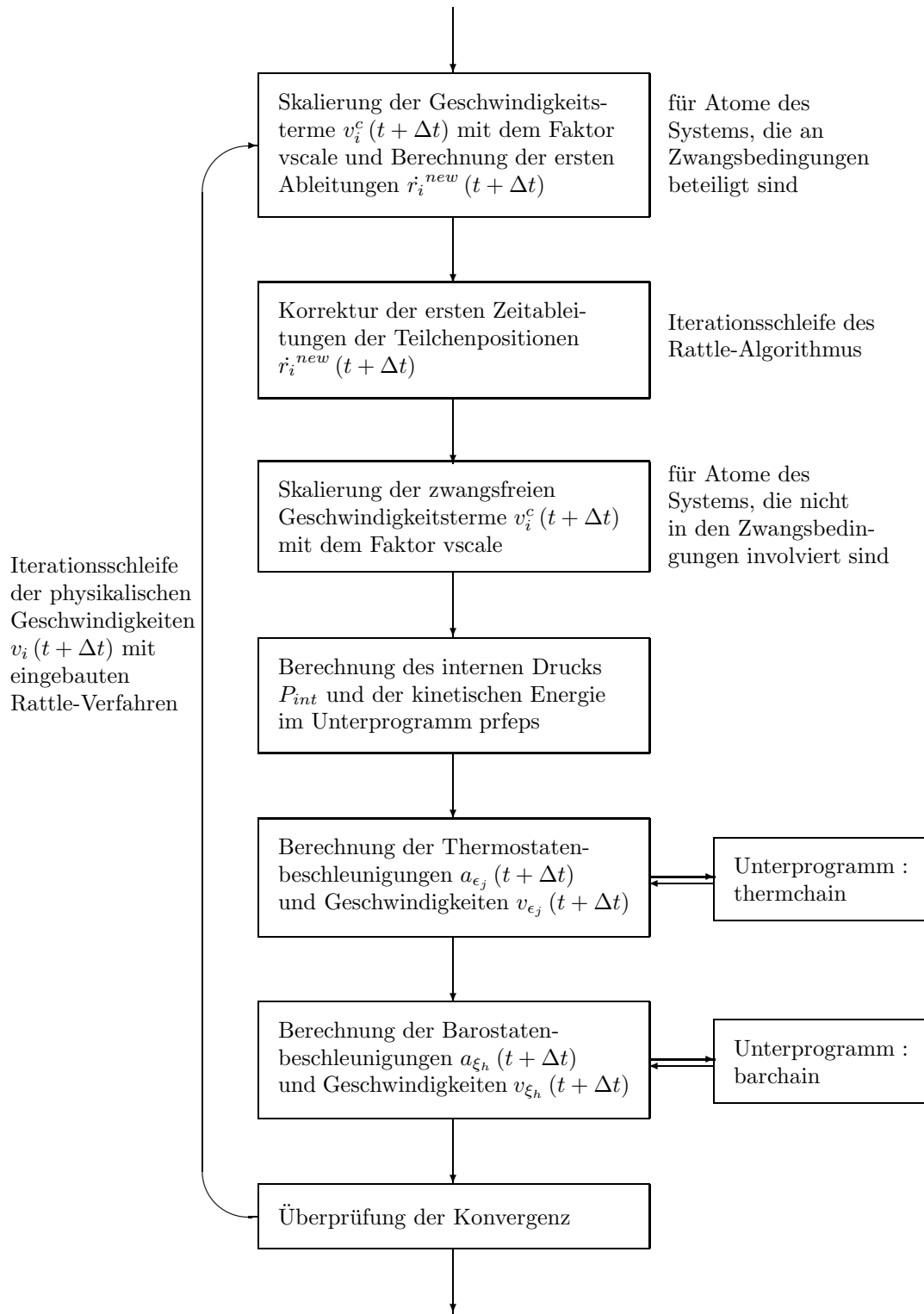
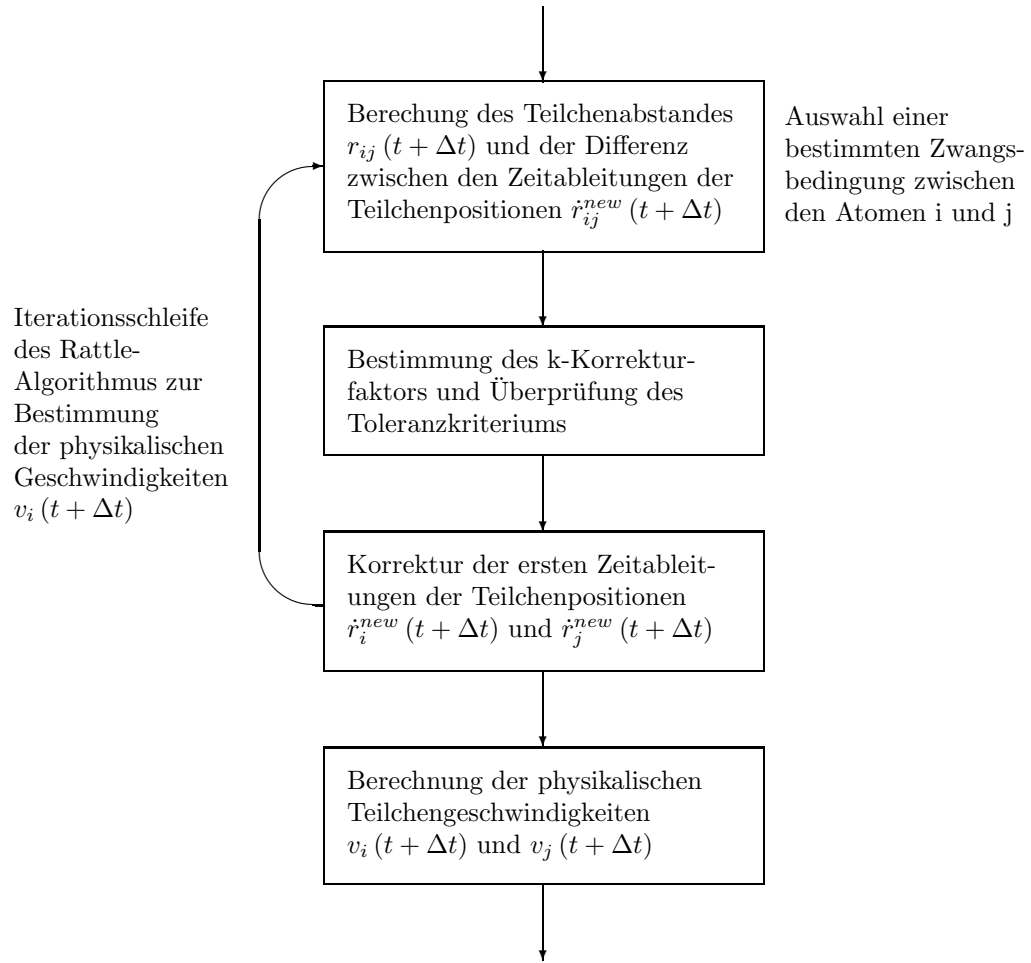


Abbildung 6: Iterationsablauf des Rattle-Verfahrens im Unterprogramm nptvel



Die sich hieraus ergebenden Geschwindigkeitsterme $v_i^c(t + \Delta t)$ bleiben während des gesamten nachfolgenden Iterationsprozesses konstant und werden durch den Faktor $vscale$ fortlaufend skaliert bis die Konvergenz des Verfahrens eintritt. Auf diese Weise lassen sich die Teilchengeschwindigkeiten zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ bestimmen. Eine ausführliche Erklärung über Form und Wirkungsweise dieser Größe wird im Folgenden gegeben. Im Anschluß an diesen Rechenvorgang sind nun alle Anfangsgrößen bekannt, so daß das Iterationsverfahren gestartet werden kann. Zu Beginn werden zunächst die physikalischen Geschwindigkeiten $v_i^{new}(t + \Delta t)$ der Atome ermittelt, welche in den Zwangsbedingungen involviert sind. Um diese Aufgabe erfüllen zu können, muß im Vorfeld der Skalierungsfaktor $vscale$ berechnet werden.

Man erhält ihn durch Umformung der folgenden Integrationsgleichung :

$$v_i(t + \Delta t) = e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]} \left[v_i(t) + acc_i(t) \frac{\Delta t}{2} \right] + acc_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2} . \quad (199)$$

Dabei werden die generalisierten Beschleunigungen acc_i durch den nachstehenden Ausdruck gegeben :

$$acc_i = a_i - \left(2 + \frac{d}{N_f} \right) v_i v_{\epsilon_1} - v_i v_{\xi_1} . \quad (200)$$

Setzt man diese Größe für den Zeitschritt $t + \Delta t$ in die Gleichung (199) ein, so folgt nach geeigneter Umformung :

$$v_i(t + \Delta t) = vscale \left\{ e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]} \left[v_i(t) + acc_i(t) \frac{\Delta t}{2} \right] + a_i(t + \Delta t) \frac{\Delta t}{2} \right\} . \quad (201)$$

Dann gilt für den Faktor $vscale$:

$$vscale = \frac{1}{1 + \left[v_{\xi_1}^k(t + \Delta t) + \left(2 + \frac{d}{N_f} \right) v_{\epsilon_1}^k(t + \Delta t) \right] \Delta t / 2} . \quad (202)$$

Aus der Gleichung (201) wird deutlich, daß der rechte Teil der Formel mit dem konstanten Geschwindigkeitsterm $v_i^c(t + \Delta t)$, welcher bereits in der Initialisierungsphase berechnet wurde, identisch ist (s. Gl. (198)). Demnach erhält man für die Teilchengeschwindigkeiten des physikalischen Systems $v_i^{k+1 \text{ new}}(t + \Delta t)$ in der laufenden Iterationsschleife $k + 1$:

$$v_i^{k+1 \text{ new}}(t + \Delta t) = vscale v_i^c(t + \Delta t) . \quad (203)$$

Hierbei weisen die doppelten Indizes $k + 1$ und new auf die überlagerten iterativen Vorgänge hin. Um als nächstes die Einhaltung der Zwangsbedingungen zu ermöglichen, müssen die zeitlichen Ableitungen der Teilchenpositionen \dot{r}_i im Zeitschritt $t + \Delta t$ berechnet werden

$$\dot{r}_i^{new}(t + \Delta t) = v_i^{k+1 \text{ new}}(t + \Delta t) + v_{\epsilon_1}^k(t + \Delta t) r_i(t + \Delta t) . \quad (204)$$

Aus der Kenntnis dieser Variablen kann schließlich der RATTLE-Algorithmus gestartet werden. Ein Überblick über diesen Vorgang gibt die Abbildung (6). Zu Beginn wird der Iterationsprozeß durch die Auswahl einer bestimmten Zwangsbedingung zwischen den Atomen i und j eingeleitet. Daraufhin erfolgt die Berechnung ihres Abstandes $r_{ij}(t + \Delta t)$ und der Differenz zwischen den

Zeitableitungen der Positionen $\dot{r}_{ij}^{new}(t + \Delta t)$. Sind diese Größen bekannt, dann kann der k-Korrekturfaktor mit Hilfe der Formel (176) in Unterkapitel (3.7) bestimmt und die Konvergenz überprüft werden. Wird das vorgegebene Konvergenzkriterium *epsvel* durch diesen Koeffizienten unterschritten, so wird die Prozedur mit einer neuen Zwangsbedingung wiederholt. In allen Simulationen dieser Arbeit wurde für *epsvel* ein Wert von $10^{-4} \hat{=} 10^{-2} \text{\AA}$ gewählt. Eine strengere Konvergenzbedingung konnte mit der NPT-Methode von Martyna *et al.* nicht erzielt werden. Für den Fall, daß das Toleranzkriterium nicht unterschritten wird, muß eine Korrektur der ersten Zeitableitungen der Teilchenpositionen $\dot{r}_i^{new}(t + \Delta t)$ vorgenommen werden

$$\begin{aligned}\dot{r}_i^{new}(t + \Delta t) &= \dot{r}_i^{int}(t + \Delta t) - kr_{ij}(t + \Delta t)/m_i, \\ \dot{r}_j^{new}(t + \Delta t) &= \dot{r}_j^{int}(t + \Delta t) + kr_{ij}(t + \Delta t)/m_j.\end{aligned}\quad (205)$$

Aus den korrigierten Zeitableitungen der Koordinaten $\dot{r}_i^{new}(t + \Delta t)$ und $\dot{r}_j^{new}(t + \Delta t)$ lassen sich dann nach erfolgter Konvergenz die physikalischen Geschwindigkeiten $v_i^{k+1}(t + \Delta t)$ und $v_j^{k+1}(t + \Delta t)$ berechnen

$$\begin{aligned}v_i^{k+1}(t + \Delta t) &= \dot{r}_i^{new}(t + \Delta t) - v_{\epsilon_1}^k(t + \Delta t) r_i(t + \Delta t), \\ v_j^{k+1}(t + \Delta t) &= \dot{r}_j^{new}(t + \Delta t) - v_{\epsilon_1}^k(t + \Delta t) r_j(t + \Delta t).\end{aligned}\quad (206)$$

Hiermit ist die Korrekturphase beendet und dieselbe Prozedur wird mit der nächsten Zwangsbedingung erneut durchlaufen. Dabei wird der Vorgang solange wiederholt bis alle Zwangsbedingungen das vorgegebene Toleranzkriterium erfüllen und schließlich die gesamten korrigierten Teilchengeschwindigkeiten $v_i^{k+1}(t + \Delta t)$ determiniert sind. Daraufhin können die zwangsfreien Atome berücksichtigt werden. Ihre Geschwindigkeiten lassen sich mit Hilfe der Gleichung (199) berechnen. In diesem Stadium der Iteration sind alle Größen bekannt, die zur Bestimmung des internen Drucks und der kinetischen Energie des Systems erforderlich sind. Zu ihrer Ermittlung dient die Routine *prfeps*. Sie ermöglicht einen Teil der ersten Barostatenbeschleunigung zu berechnen

$$f_{\epsilon_1} = dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2. \quad (207)$$

Im nächsten Schritt erfolgt die Berechnung der Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der gesamten Thermostaten und Barostaten. Dabei ist der Rechenablauf für beide Arten von Nosé-Hoover Ketten identisch. Die Programmierung der Bestimmungsgleichungen hat in diesem Falle einen bedeutenden Einfluß auf das dynamische Verhalten des physikalischen Systemzustandes. In diesem Zusammenhang wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Implementierungsmöglichkeiten der Nosé-Hoover Ketten getestet. Das Ergebnis

dieser Untersuchung wird im Folgenden vorgestellt. Wie bereits erwähnt, erfolgt die numerische Integration der Bewegungsgleichungen nach dem Standard Velocity-Verlet Verfahren (s. Kap. 3.3). Um die Dynamik der NPT-Methode von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten entkoppeln zu können, wird bereits ein Teil der ersten Thermostatenbeschleunigung $a_{\xi_1}^{part}(t + \Delta t)$ in der Routine *nptvel* ermittelt

$$a_{\xi_1}(t + \Delta t) = \frac{1}{Q_1} \left\{ \sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t + \Delta t) + W_1 v_{\epsilon_1}^2(t + \Delta t) - (N_f + 1) kT \right\} . \quad (208)$$

Dieser Term entspricht genau dem Fall, daß nur ein einziger Thermostat zur Kontrolle der Temperatur des physikalischen Systems verwendet wird. Sollen jedoch noch weitere Untersysteme angekoppelt werden, dann wird über eine Programmverzweigung das Modul *thermchain* aufgerufen. Zur numerischen Integration der Bewegungsgleichungen bieten sich mehrere Lösungswege an, welche alle im Prinzip gleichberechtigt sind. Sie unterscheiden sich jedoch in der Implementierung der Integrationsgleichungen und können demzufolge Abweichungen im Konvergenzverhalten aufweisen. Zur Durchführung der gesamten NPT-Simulationen dieser Arbeit wurde der Programmablauf nach Abbildung (7) gewählt (*). Das in diesem Falle zugrundeliegende Lösungsschema ist ein Hybridverfahren aus dem Gesamtschrittverfahren nach Jacobi und dem Einzelschrittverfahren nach Gauß-Seidel. Um einen Einblick über die Vielfalt der Variationsmöglichkeiten zu geben, werden die Grundgedanken dieser allgemeinen Iterationsmethoden kurz geschildert. Zu einer ausführlicheren Erklärung wird jedoch auf die Bücher der numerischen Mathematik verwiesen.

Das Prinzip des Jacobi-Verfahrens besteht darin, die Variablen x_i^{k+1} des aktuellen Iterationsschrittes $k+1$ ausschließlich aus den Größen x_i^k des vorangehenden Iterationsschrittes k zu bestimmen

$$x_i^{k+1} = \phi^J(x_1^k, x_2^k, x_3^k, \dots, x_{i-1}^k, x_i^k) . \quad (209)$$

Dabei ist ϕ^J eine Funktion, die eine solche Abbildung bewirkt. Dagegen werden dieselben Variablen im Gauß-Seidel-Verfahren über die Vorschrift ϕ^{GS} aus den bereits berechneten Größen $x_1^{k+1}, x_2^{k+1}, x_3^{k+1}, \dots, x_{i-1}^{k+1}$ des gleichen Iterationsschrittes $k+1$ ermittelt

$$x_i^{k+1} = \phi^{GS}(x_1^{k+1}, x_2^{k+1}, x_3^{k+1}, \dots, x_{i-1}^{k+1}) . \quad (210)$$

Betrachtet man nun den Iterationsablauf in der Routine *thermchain* der Abbildung (7), so ist ersichtlich, daß in diesem Falle eine Kombination der beiden Methoden vorliegt. Dabei werden die Transformationsvorschriften durch die

*Mit Ausnahme der C₆₀-Fulleren-Simulationen mit der Implementierungsvariante 2

Integrationsgleichungen der Nosé-Hoover Ketten gegeben. Außer dieser Implementierungsmöglichkeit wurden auch zahlreiche andere Alternativen getestet, zu denen auch das Beispiel in Abbildung (8) gehört. Die Programmierung erfolgt hier nach dem gleichen Prinzip wie bei der Skalierung der physikalischen Teilchengeschwindigkeiten mit dem Faktor v_{scale} . Dies bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Integrationsgleichungen der Thermostaten so umgeformt werden, daß ihre zugehörigen Geschwindigkeiten v_{ξ_h} nur noch auf der linken Seite der Gleichungen erscheinen. Die zugrundeliegende Iterationsmethode entspricht analog zum Beispiel in Abbildung (7) einem Hybridverfahren, das zur Berechnung der erwünschten Variablen Größen des aktuellen und vorangehenden Iterationsschrittes verwendet. Beide Implementierungen unterscheiden sich jedoch in ihrem Konvergenzverhalten und weisen nach längerer Integrationsdauer abweichende numerische Lösungen auf.

Um ihre Eigenschaften untersuchen zu können, wurden mehrere NPT-Simulationen mit 864 C₆₀-Fullerenen bei einer Temperatur von 2600 K und einem Außendruck von 500 atm durchgeführt. Eine Diskussion der Rechenergebnisse wird in der Auswertung im Unterkapitel (7.1) gegeben. Am Ende des Iterationsverfahrens wird die Konvergenz der physikalischen Teilchengeschwindigkeiten $v_i(t + \Delta t)$, der Barostatengeschwindigkeiten $v_{\epsilon_j}(t + \Delta t)$ und der Thermostatengeschwindigkeiten $v_{\xi_h}(t + \Delta t)$ überprüft. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis jede Variable das vorgegebene Toleranzkriterium gleichermaßen erfüllt.

Abbildung 7: Aufbau des Unterprogramms thermchain - Implementierung 1

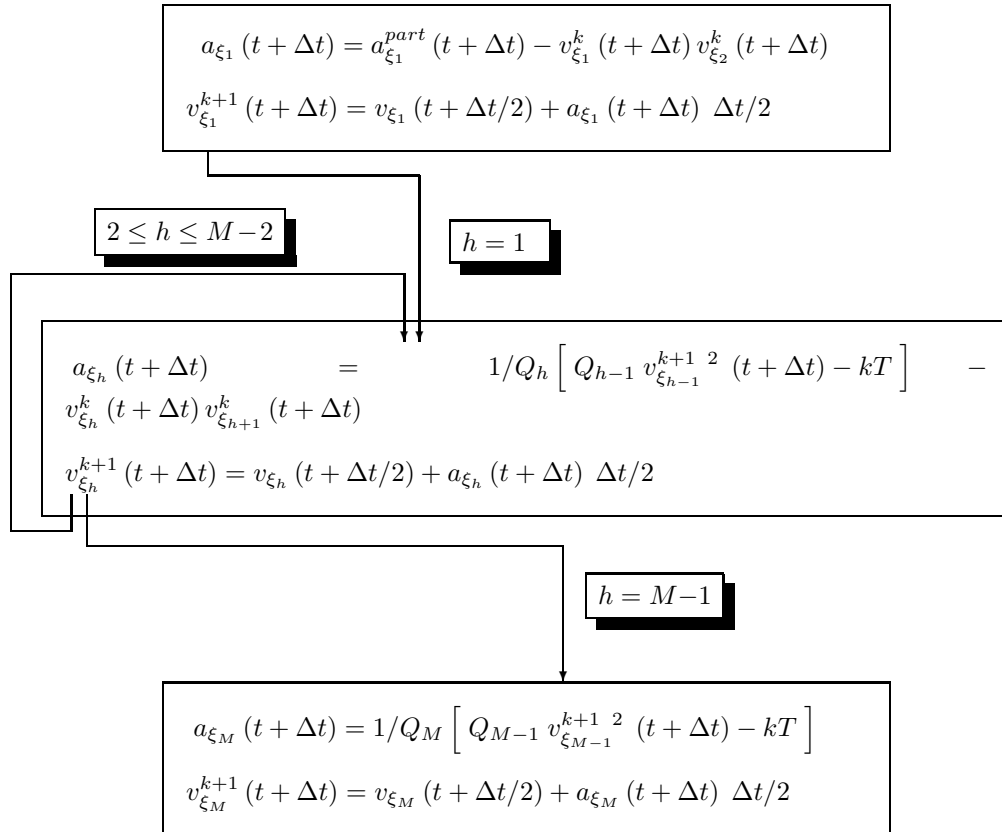
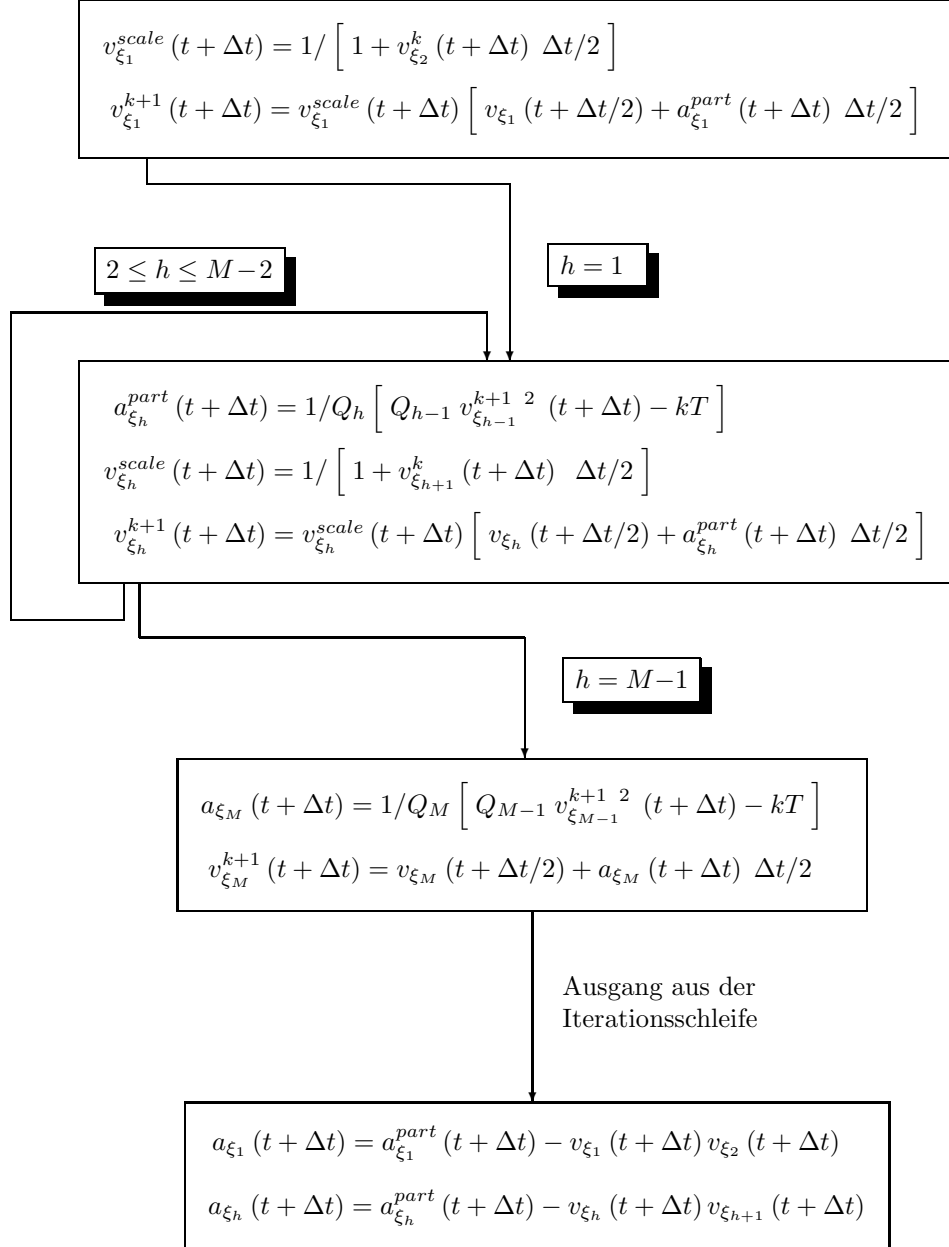


Abbildung 8: Aufbau des Unterprogramms thermchain - Implementierung 2



5 Vorbereitung der molekulardynamischen Simulationen

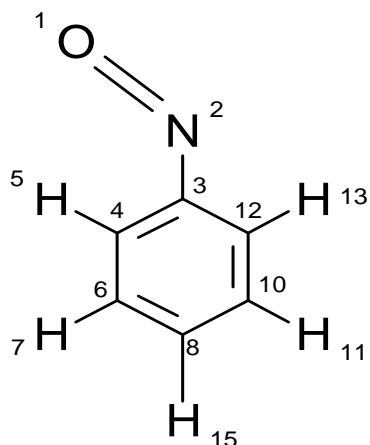
Um die nachfolgenden isothermen MD-Simulationen durchführen zu können, müssen im Vorfeld der Berechnungen diverse Vorkehrungen getroffen werden. Zu Beginn wird mit Hilfe quantenmechanischer Rechenverfahren die Startgeometrie des Nitrosobenzols ermittelt. Anschließend müssen zur Festlegung der Zwangsbedingungen die Freiheitsgrade des Moleküls untersucht werden. Aufgrund der Struktur bietet sich insbesondere eine genaue Analyse der Torsionsbewegung der Nitrosogruppe in Bezug auf den Phenylring an. Um eine zuverlässige Aussage zu ermöglichen, wird die Energiebarriere quantenmechanisch bestimmt und mit dem Experiment verglichen. Zum Schluß dieses Kapitels werden die Simulationsparameter angegeben, die für die Berechnungen dieser Arbeit verwendet wurden.

5.1 Quantenmechanische Berechnung der Ausgangskonfiguration des Nitrosobenzols

Die Ermittlung der Gleichgewichtsgeometrie des Nitrosobenzolmoleküls im Singulett-Grundzustand erfolgt mit Hilfe des semi-empirischen Programms VAMP 4.4 und des ab initio Programmpackets GAMESS. Zur Auswertung werden die Rechenergebnisse mit experimentellen Daten verglichen und eine Struktur zur Simulation ausgewählt. Eine Beschreibung der Molekülstruktur ist in der Abbildung (9) gegeben. Die ab initio Berechnungen erfolgen auf der Grundlage der SCF-Methode, die auf der Hartee-Fock Theorie beruht. Da im Falle des Nitrosobenzolmoleküls eine abgeschlossene Elektronenkonfiguration vorliegt, erweist sich die Wahl des RHF-Verfahrens (Restricted Hartree-Fock) mit einem 6-331G Basissatz als geeignet. In Bezug auf den höheren Bedarf an Rechenzeit und Speicherkapazität führt die Verwendung größerer Basisätze zu keinem entscheidenden Gewinn an Genauigkeit. Für die semi-empirischen Berechnungen mit Hilfe des Programms VAMP 4.4 (Vectorized AMPAC) dient das AM1-Verfahren (Austin-Model 1). Es wurde von der Arbeitsgruppe Dewar *et al.* entwickelt und basiert auf einer Näherung des SCF-Verfahrens.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse wird in den Tabellen (2), (3) und (4) gegeben. Durch einen Gegenüberstellung mit experimentellen Messungen in der Gasphase aus der Mikrowellenspektroskopie lassen sich die berechneten Strukturparameter der beiden Programme qualitativ einschätzen. Aus den mittleren prozentualen Abweichungen ist ersichtlich, daß die Bindungslängen von VAMP 4.4 um 1.54 % überschätzt werden. Im Gegensatz dazu liefert GAMESS etwas bessere Werte, die nur um 0.81 % vom Experiment differieren. Für die Bindungswinkel ist die Situation vertauscht. In diesem Falle führt das Programm VAMP 4.4. mit nur 0.53 % Abweichung im Vergleich zu GAMESS mit 0.97 %

Abbildung 9: Struktur des Nitrosobenzolmoleküls



eine bessere Geometrieoptimierung durch. Aus den Dihedralwinkeln zeigt sich, daß das Nitrosobenzolmolekül im Gleichgewichtszustand eine planare Konformation aufweist. Eine eindeutige Aussage über die beste Geometrie läßt sich aus den quantenmechanischen Berechnungen nicht treffen. Zudem werden in der Literatur keine Angaben über die Genauigkeit der experimentellen Messungen gemacht. Aus der Erfahrung ist jedoch bekannt, daß die quantenmechanischen Berechnungen im Vergleich zum Experiment im allgemeinen sehr zuverlässige Ergebnisse liefern. Zu den nachfolgenden molekulardynamischen Simulationen werden die optimierten Strukturparameter des Programms VAMP 4.4 ausgewählt.

Tabelle 2: Bindungslängen von Nitrosobenzol

| Bindungs- längen [Å] | GAMESS | VAMP 4.4 | Experiment |
|-------------------------|---------|----------|------------|
| O(1) - N(2) | 1.20967 | 1.15874 | 1.210 |
| N(2) - C(3) | 1.42828 | 1.45692 | 1.470 |
| C(3) - C(4) | 1.38404 | 1.40839 | 1.391 |
| C(4) - H(5) | 1.06951 | 1.10194 | 1.069 |
| C(4) - C(6) | 1.38642 | 1.39290 | 1.393 |
| C(6) - H(7) | 1.06956 | 1.10040 | 1.082 |
| C(6) - C(8) | 1.38662 | 1.39460 | 1.400 |
| C(8) - H(9) | 1.07046 | 1.10051 | 1.081 |
| C(8) - C(10) | 1.39220 | 1.39535 | 1.400 |
| C(10) - H(11) | 1.06983 | 1.10025 | 1.082 |
| C(10) - C(12) | 1.38174 | 1.39140 | 1.393 |
| C(12) - H(13) | 1.06831 | 1.10241 | 1.069 |
| Δx [%] | 0.80529 | 1.54354 | |

Tabelle 3: Bindungswinkel von Nitrosobenzol

| Bindungswinkel [Grad] | GAMESS | VAMP 4.4 | Experiment |
|--------------------------|-----------|-----------|------------|
| O(1) - N(2) - C(3) | 116.87994 | 119.21127 | 116.00 |
| N(2) - C(3) - C(4) | 115.51248 | 117.41996 | 118.75 |
| C(3) - C(4) - H(5) | 118.83169 | 120.33006 | 121.80 |
| H(5) - C(4) - C(6) | 121.58068 | 119.72426 | 119.75 |
| C(4) - C(6) - H(7) | 120.15579 | 119.64435 | 119.80 |
| C(4) - C(6) - C(8) | 119.56910 | 120.42293 | 120.30 |
| C(6) - C(8) - H(9) | 119.78930 | 120.00861 | 120.00 |
| C(6) - C(8) - C(10) | 120.54252 | 120.00152 | 120.00 |
| C(8) - C(10) - H(11) | 120.00008 | 120.01288 | 119.90 |
| C(8) - C(10) - C(12) | 120.02443 | 120.11499 | 120.30 |
| C(10) - C(12) - H(13) | 121.29196 | 120.12073 | 119.75 |
| Δx [%] | 0.97062 | 0.53335 | |

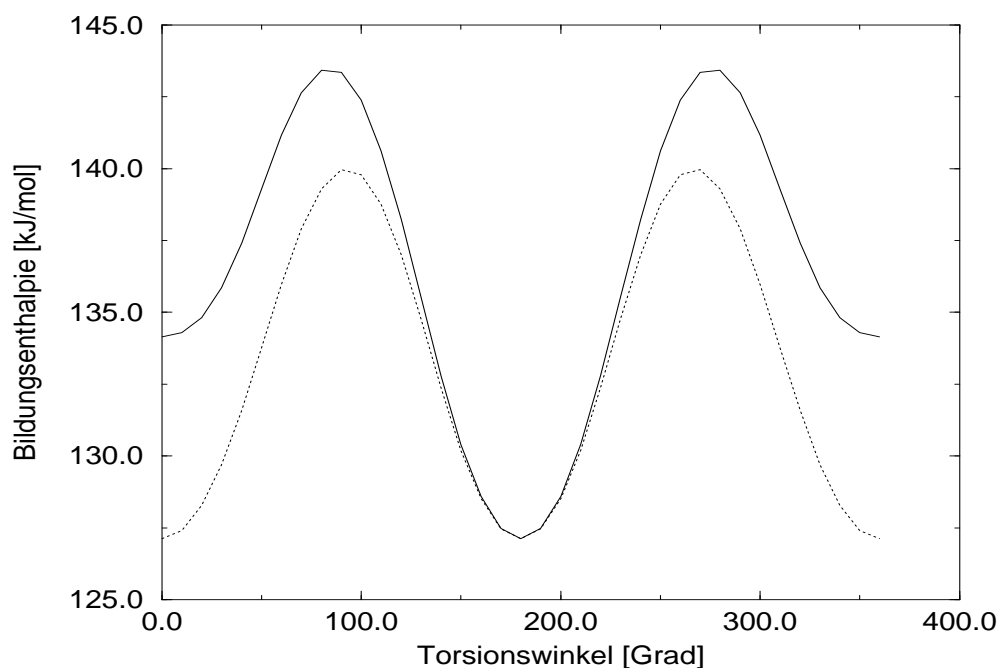
Tabelle 4: Torsionswinkel von Nitrosobenzol

| Torsionswinkel [Grad] | GAMESS | VAMP 4.4 | Experiment |
|-------------------------------|------------|-----------|------------|
| O(1) - N(2) - C(3) - C(4) | -179.99896 | 180.00000 | - |
| N(2) - C(3) - C(4) - H(5) | 0.00009 | 0.00025 | - |
| N(2) - H(5) - C(4) - C(6) | -179.99979 | 180.00010 | - |
| H(5) - C(4) - C(6) - H(7) | -0.00016 | 0.00011 | - |
| H(5) - C(4) - C(6) - C(8) | -179.99998 | 180.00002 | - |
| H(7) - C(6) - C(8) - H(9) | 0.00018 | -0.00004 | - |
| H(7) - C(6) - C(8) - C(10) | -180.00000 | 180.00078 | - |
| H(9) - C(8) - C(10) - H(11) | -0.00030 | -0.00054 | - |
| H(9) - C(8) - C(10) - C(12) | 180.00000 | 180.00028 | - |
| H(11) - C(10) - C(12) - H(13) | 0.00025 | -0.00070 | - |
| Δx [%] | - | - | |

5.2 Untersuchung der Torsion der Nitroso-Gruppe im Nitrosobenzolmolekül

Zur Festlegung der Anzahl der Zwangsbedingungen für das SHAKE- oder RATTLE-Verfahren, ist eine genaue Kenntnis der strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Nitrosobenzols erforderlich. Da die quantenmechanische Ermittlung der Gleichgewichtsstruktur im vorigen Abschnitt bereits behandelt wurde, erfolgt in diesem Unterkapitel eine Diskussion über die inneren Freiheitsgrade des Moleküls. Aus einer Normalkoordinatenanalyse mit dem Programm VAMP 4.4 zeigt sich, daß der überwiegende Teil der Schwingungen aufgrund ihrer hohen Frequenz durch die eingeführten Zwangsbedingungen ausgemittelt werden. Sie liegen in einem wesentlich kleineren Zeitbereich, als die üblichen Zeitschritte der Molekulardynamik. Demnach können diese Freiheitsgrade in der Simulation vernachlässigt werden. Aufgrund der strukturellen Gegebenheiten, muß jedoch noch zusätzlich eine niederfrequente Schwingung untersucht werden, welche durch die Torsion der Nitrosogruppe bezüglich des Phenylrings hervorgerufen wird. Um eine Abschätzung über die Wahrscheinlichkeit einer Drehbewegung zu erlangen, erfolgt eine quantenmechanische Bestimmung der Energiebarriere mit Hilfe des Rechenprogramms VAMP 4.4 und des ab initio Programmpackets GAUSSIAN 92. Das Ergebnis wird in den beiden Abbildungen (10) und (11) aufgeführt. Im ersten Beispiel werden zwei verschiedene Möglichkeiten der Konformationsänderung berücksichtigt. Die gestrichelte Kurve beschreibt die Änderung der Bildungsenthalpie unter Variation des C(4)-C(3)-N(2)-O(1) Dihedralwinkels bei erlaubter Relaxation aller geometrischen Parameter. Hieraus ist ersichtlich, daß die planaren Konformationen bei 0° , 180° und 360° energetisch, entartete Zustände repräsentieren. Sie weisen vollkommen identische, strukturelle Eigenschaften auf und sind demzufolge nicht voneinander zu unterscheiden. Das Nitrosobenzolmolekül besitzt im planaren Zustand seine stabilste Konformation, da die π -Elektronen über den gesamten Phenylring und der Nebengruppe delokalisiert werden. In diesem Falle stehen die beiden benachbarten p-Orbitale des C(3)-Kohlenstoffatoms und des gegenüberliegenden N(2)-Stickstoffatoms parallel zueinander und erlauben somit eine optimale Resonanz. Dagegen wird bei einer senkrechten Konformation ihre Überlappung verhindert und dadurch eine π -Elektronendelokalisation über diese Bindung ausgeschlossen. Die Zustände mit den Torsionswinkeln von 90° und 270° müssen infolgedessen energetisch höher liegen und aufgrund der Symmetrie identische Strukturen aufweisen. Die Rotationsbarriere beträgt hier 12.79 kJ/mol. In der durchgezogenen Kurve hingegen werden alle Geometrieparameter des Moleküls bei der Torsion festgehalten. Man erkennt, daß die beiden planaren Konformationen bei 0° und 360° um 7.00 kJ/mol energiereicher sind, als die planare Struktur der Ausgangskonfiguration bei 180° . Der Energieunterschied resultiert aus der Tatsache, daß dem Nitrosobenzolmolekül bei der Drehbewegung keine Relaxation ermöglicht wird. Dadurch werden

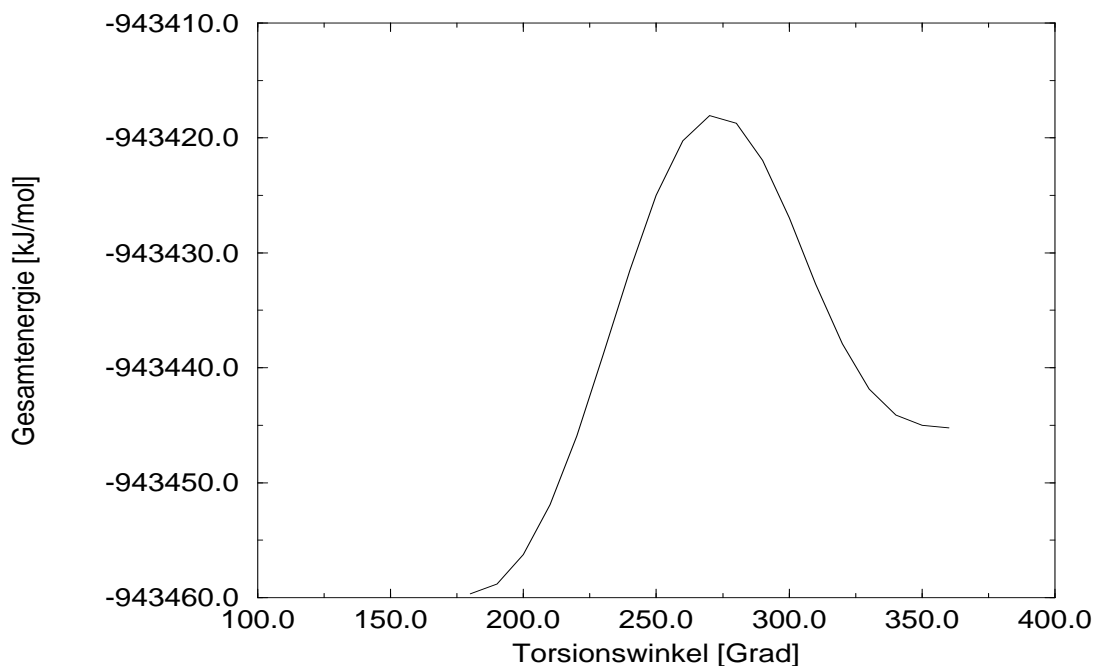
Abbildung 10: Torsionsbewegung der Nitroso-Gruppe in Bezug auf den Phenylring mit dem Programm VAMP 4.4



Spannungen zwischen der Nitroso-Gruppe und dem Phenylring induziert und ein metastabiler Zustand künstlich erzeugt. Ein weiterer Grund für die größere Stabilität der Ausgangskonfiguration, läßt sich auch durch eine bessere Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den O(1) - Sauerstoffatom und dem H(5) - Wasserstoffatom erklären. In der metastabilen, planaren Struktur wird sie durch die Verzerrung der Geometrie geschwächt. Die Rotationsbarriere liegt hier ausgehend von der Ausgangskonfiguration bei 16.33 kJ/mol. Es wird also eine Erhöhung der Energie beobachtet.

Um einen Vergleich zwischen verschiedenen Rechenverfahren zu ermöglichen, wurde mit Hilfe des Programmpackets GAUSSIAN 92 eine ab initio Berechnung bei festgehaltenen Strukturparametern durchgeführt. Als Grundlage wurde die SCF-Prozedur mit dem Basissatz 6-31G* gewählt. Die Abbildung (11) zeigt das hierbei erhaltene Ergebnis. Mit dieser Methode lassen sich die gleichen Effekte beobachten, wie im semi-empirischen Beispiel. Sie sind nur erheblich stärker ausgeprägt. Die Energiebarriere liegt in diesem Fall bei 42 kJ/mol und der Stabilitätsunterschied der beiden planaren Geometrien bei 15 kJ/mol. Eine qualitative Einschätzung der Ergebnisse kann über das Experiment erfolgen. Aus C^{13} -Messungen in Dimethylether ergibt sich ein Wert für die Rotations-

Abbildung 11: Torsionsbewegung der Nitroso-Gruppe in Bezug auf den Phenylring mit dem Programm GAUSSIAN 92



barriere von 31.80 kJ/mol. Er wird als Grundlage für die nachfolgenden, molekulardynamischen Berechnungen gewählt.

Um eine Aussage über das Ausmaß der Torsionsbewegung in einer Argonmatrix machen zu können, werden 10 NVT-Simulationen mit 40 ps Zeitdauer bei freigegebenen Dihedralwinkel durchgeführt. Dabei müssen den übrigen Geometrieparametern über den SHAKE-Algorithmus Zwangsbedingungen auferlegt werden. Die Ermittlung der Torsionskräfte erfolgt nach der Methode von Becker *et al.*, welche in der Routine *forcetors* einprogrammiert worden ist. Als Potentialfunktion zur Beschreibung der inneren Rotation dient eine Fourier-Entwicklung, welche durch einen Ausdruck der nachstehenden Form gegeben ist :

$$V_{int}(\theta) = \frac{1}{2}V_0(1 - \cos(2\theta)) \quad (211)$$

Hierbei repräsentiert θ den Torsionswinkel und V_0 die Rotationsbarriere. Zum Vergleich wird eine gleiche Anzahl von Läufen unter identischen Bedingungen mit festgehaltenem Torsionswinkel simuliert. Bei der Untersuchung aller 20 Trajektorien kann eine maximale Auslenkung aus der Planarität von $\pm 4^\circ$

festgestellt werden. Infolgedessen muß der interne Rotationsfreiheitsgrad des Nitrosobenzomoleküls in den nachfolgenden Simulationen nicht berücksichtigt werden.

5.3 Parameter für die isothermen Simulationen

Eine gute Beschreibung des Kraftfeldes zwischen den Teilchen des physikalischen Systems, ist für die Simulation von entscheidender Bedeutung. In den nachfolgenden Berechnungen werden diese Wechselwirkungen durch Lennard-Jones Potentiale wiedergegeben. Sie müssen in Abhängigkeit von der Art der interagierenden Spezies an die jeweiligen Kraftverhältnisse angepaßt werden. Für die isothermen Nitrosobenzol-, Argon- und Krypton-Simulationen dieser Arbeit wurden nachstehende atomspezifische Lennard-Jones Parameter verwendet :

Tabelle 5: Lennard-Jones Parameter

| | σ_i [Å] | ϵ_i [kJ/mol] |
|----|----------------|-----------------------|
| Ar | 3.47 | 1.0097 |
| Kr | 3.83 | 1.3636 |
| H | 2.61 | 0.1901 |
| C | 3.38 | 0.1854 |
| N | 3.17 | 0.2091 |
| O | 3.04 | 0.2352 |

Sie lassen sich aus dem MM+ -Kraftfeld des Programmpackets HYPERCHEM bestimmen. Um geeignete Parameter für die spezifischen Bindungstypen zu erhalten, werden die van-der-Waals Energien ermittelt und an das Lennard-Jones Potential in Abhängigkeit vom Bindungsabstand gefittet. Als Fit-Methode dient das Levenberg-Marquardt Verfahren. Zu einer eingehenderen Erläuterung wird auf die Literatur verwiesen. Aus den atomspezifischen Lennard-Jones Parametern lassen sich über die nachfolgenden Kombinationsformeln

die interatomaren Wechselwirkungsparameter für die Simulation bestimmen :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_i \epsilon_j \qquad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \qquad (212)$$

Zur Berechnung der Kräfte in den NPT-Simulationen der C₆₀-Fullerene dient das Potential von Girifalco *et al.*, welches im Unterkapitel 4.2 bereits besprochen wurde. Als Simulationsparameter werden die Angaben von der Arbeitsgruppe Martyna *et al.* verwendet, d.h. $\epsilon_c = 33$ K, $\sigma_{C_{60}} = 7.1$ Å und $\sigma_c = 3.469$ Å .

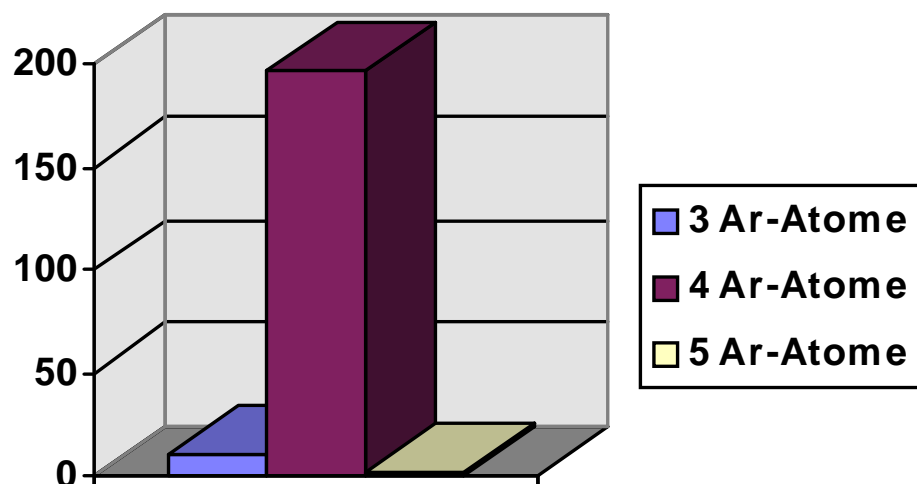
6 Molekuldynamische Untersuchung der Einbaulagen eines Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonmatrix

In diesem Kapitel wird das Verfahren zur Erzeugung der Einbaulagen eines Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonmatrix besprochen. Die Vorgehensweise beruht auf der Methode von Molnár *et al.*, deren Grundzüge im folgenden geschildert werden. Sie besteht aus einer Kombination eines stochastischen und eines klassisch molekuldynamischen Simulationsvorgangs. In der ersten Phase muß das Gastmolekül in das kubisch flächenzentrierte Argongitter eingebettet werden. Dadurch ergibt sich eine erste Abschätzung der zukünftigen Einbaulage. In einem zweiten Schritt wird dem gesamten System eine Relaxation in den Gleichgewichtszustand ermöglicht. Die beiden Prozesse werden nachstehend näher erläutert und die Ergebnisse gleichzeitig ausgewertet.

6.1 Vorgehensweise zur Erzeugung der Einbaulagen

In der stochastischen Simulationsphase wird zu Beginn eines Laufes eine bestimmte Anzahl von Argonatomen aus dem Zentrum der Matrix entfernt. Innerhalb des sphärischen Hohlraumes, in welches das zu untersuchende Gastmolekül plziert wird, gewährt man dem Molekül eine freie Bewegung. Für den Fall des Nitrosobenzols wird einen Radius von 8 Å gewählt. Während sich das Molekül unter dem Einfluß der Umgebung bewegt, werden zusätzliche Argonatome auf eine zufällige Art und Weise an die unbesetzten Positionen des Gitters eingefügt. Bei diesem Vorgang kann die Berechnung der Kräfte zwischen den Matrixatomen vernachlässigt werden, da sie während der Dauer der ersten Simulationsphase an ihren idealen Plätzen festgehalten werden. Die Prozedur wird solange forgesetzt bis jede Bewegung des Gastmoleküls verhindert ist und die Matrix keine Argonatome mehr aufnehmen kann. Dadurch wird eine erste Abschätzung der Einbaulage erzeugt, die auch als statische Einbaulage bezeichnet wird. Um eine Wahrscheinlichkeitsverteilung der möglichen Konfigurationen zu erhalten, müssen meherer Läufe mit unterschiedlichen Ausgangsbedingungen durchgeführt werden. Für das Nitrosobenzolmolekül, wurden im Rahmen dieser Arbeit 208 Trajektorien berechnet und eine gleiche Anzahl von statischen Einbaulagen erzeugt. Zur statistischen Auswertung konnten mit Hilfe des Programmes DYNAMO 82 gleichartige Konfigurationen identifiziert werden. Durch Visualisierung des übrigbleibenden Anteils wurde die Zahl der unterschiedlichen Geometrien auf 23 reduziert. Das Ergebnis dieses Vorgehens ist in den Tabellen des Anhangs im Abschnitt 9.3 dargestellt. Hieraus läßt sich ersehen, daß das Nitrosobenzolmolekül in der kubisch flächenzentrierten Matrix, den Platz von 3, 4 oder 5 Argonatomen einnehmen kann. Die Erkenntnis ermöglicht eine Einteilung der Konfigurationen in

Abbildung 12: Relative Häufigkeit der Einbaulagen als Funktion der Anzahl der ersetzten Argonatome



drei verschiedene Gruppen, die sich ausschließlich an der Anzahl der ersetzten Edelgasatome unterscheiden. Zu einer weiteren Unterteilung werden charakteristische Mitglieder einer Gruppe ausgewählt und als Referenz genommen. Die übrigbleibenden Einbaulagen werden diesen Bezugskonfigurationen zugeordnet. Das Ergebnis der Klassifizierung ist in der Statistik der Abbildung (12) dargestellt.

Aus der Abbildung läßt sich ersehen, daß die Gruppe mit 4 ersetzten Argonaten mit 137 Konfigurationen überwiegt. Bei näherer Untersuchung der einzelnen Geometrien zeigt sich, daß das Nitrosobenzolmolekül eine Einbettung in die hexagonale 111-Schicht des kubisch flächenzentrierten Argongitters bevorzugt. Alle Einbaulagen dieses Typs werden durch die Konfiguration 1 erfaßt. Eine ebenfalls begünstigte Schicht der Matrix stellt die 100-Ebene dar. Sie wird durch die Konfigurationen 2 und 206 vertreten, welche sich nur in geringem Maße voneinander unterscheiden. Aus dem Vergleich der Energien in den Tabellen des Anhangs im Abschnitt 9.3 läßt sich schließen, daß eine Einbettung des Moleküls in der 111-Schicht energetisch begünstigt ist. Sie überwiegt mit einem statistischen Anteil von 66 %. Dagegen ist die Einbaulage in der 100-Schicht nur mit 24 % vertreten. Bei genauerer Analyse der Ergebnisse zeigt sich, daß die Gesamtenergien im ersten Fall erheblich niedriger liegen als im Zweiten. Außerdem läßt sich noch eine weitere Beobachtung machen. Der größte Energieunterschied zwischen den Konfigurationen der 111-Ebene liegt in einem Bereich von 1 kJ/mol. Er ist wesentlich geringer als zwischen

den Konfigurationen der 100-Ebene. Die maximale Abweichung beträgt für den letzteren Fall 33 kJ/mol. Die übrigbleibenden Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen können zu keiner der Referenzkonfigurationen gezählt werden. Sie weisen entweder einen geringen Unterschied in der Geometrie auf, wie zum Beispiel die Konfiguration 13, 49 und 91, oder können zu keiner der Schichten zugeordnet werden, wie die Konfiguration 112, 120 und 162.

Einbaulagen mit 3 ersetzten Argonatomen treten nur mit einem recht geringen Anteil von 4 % auf, was einer Anzahl von 10 Mitgliedern entspricht. Es zeigt sich, daß sie wesentlich höhere Energiezustände besitzen, welche in einem Bereich von 97 kJ/mol bis 249 kJ/mol liegen. Ihre Geometrien können keinen definierten Schichtstrukturen zugeordnet werden und sind aus diesem Grund auch nicht klassifizierbar. In der letzten Gruppe der Einbaulagen werden 5 Argonatom e ersetzt. Sie kommen mit einem Anteil von 1 % nur sehr selten vor. Ihre einzigen Vertreter sind die Konfigurationen 50 und 165. Aus der Betrachtung der Gesamtenergien, läßt sich schließen, daß ihre Geometrien sehr begünstigt sind. Sie weisen die niedrigsten Energien aller statischen Einbaulagen auf. Das Nitrosobenzolmolekül ist in beiden Fällen in der hexagonalen 111-Schicht eingebettet. Nach dieser ersten Phase wurden 23 Einbaulagen als unterschiedlich oder geringfügig abweichend eingestuft. Weitere 185 konnten diesen Bezugskonfigurationen zugeordnet werden. Um festzustellen ob sie wirklich ein einmaliges Vorkommen aufweisen, werden sie im zweiten Simulationsvorgang weiter untersucht.

6.2 Relaxation der statischen Konfigurationen

Um ein realistisches Bild über die stabilen und metastabilen Zustände zu erhalten, müssen die übrigbleibenden Geometrien in der klassisch molekulardynamischen Simulationsphase einem Relaxationsprozeß unterworfen werden. Hierzu wird das physikalische System in drei unterschiedliche Zonen aufgeteilt. In der Primärzone befindet sich das Nitrosobenzolmolekül von Argonatomen umgeben, die sich innerhalb eines Radius von 8 Å frei bewegen dürfen. Sie wird von einer weiteren Schale von Argonatomen umhüllt (Radius= 14 Å), deren Geschwindigkeiten in Intervallen von 210 fs aus einer Maxwell-Boltzmann Verteilung entnommen werden. Dadurch läßt sich die Temperatur des Systems bei ihrem erwünschten Wert aufrechterhalten. Die restlichen Argonatome der Grenzregion bleiben an ihren ursprünglich idealen Gitterplätzen festgefroren. Sie garantieren die Beibehaltung der kubisch flächenzentrierten Struktur des Gitters. Die Berechnung der Trajektorien erfolgt im kanonischen NVT-Ensemble mit Hilfe des Velocity-Scaling Algorithmus von Haile *et al.*. Zur Behandlung der geometrischen Zwangsbedingungen des Nitrosobenzolmoleküls wird das SHAKE-Verfahren von Ryckaert *et al.* verwendet (s. Kap. 3.6). Ausgehend von den statischen Konfigurationen des stochastischen Simulationsvorgangs, wurden 23 Läufe von 40 ps Zeitdauer mit einem festen Zeitschritt von 1 fs durchgeführt. Die Mittelwerte der Gesamtenergien und die Standardabweichungen der erhaltenen Einbaulagen sind in den Tabellen (6) und (7) aufgeführt. Aus diesen Ergebnissen können mehrere, wichtige Schlußfolgerungen getroffen werden. Die Konfigurationen 1, 24 und 63 der hexagonalen 111-Schicht mit 4 ersetzten Argonatomen, in denen zuvor gewisse Abweichungen in der Struktur beobachtet wurden, lassen sich jetzt als eindeutig identisch erkennen. Ihre Energien liegen im Bereich zwischen -7196 kJ/mol bis -7201 kJ/mol mit Standardabweichungen zwischen ± 4 kJ/mol bis ± 6 kJ/mol. Durch Visualisierung der Geometrien wird diese Aussage bestätigt. Sie stellen die energetisch ärmsten aller vorkommenden Konfigurationen dar. Aufgrund seiner Struktur wird dem Molekül in dieser Schicht noch eine weitere Alternative angeboten, die durch die beiden Einbaulagen 13 und 120 repräsentiert wird (s. Abb. 14). Durch einen Vergleich mit der Konfiguration 1 in der Abbildung (15) läßt sich der Unterschied klar erkennen. Sie treten mit einer Häufigkeit von 1 % nur äußerst selten auf. Die Einbettung des Nitrosobenzolmoleküls in die 111-Ebene des kubisch flächenzentrierten Argongitters wird demnach mit einem Gesamtanteil von 67 % bevorzugt. Als eindeutig identisch können auch die Konfigurationen 2, 206, 49 und 91 der 100-Schicht mit einer Anzahl von 4 ersetzten Argonatomen erkannt werden (s. Abb. 16). Ihre Energien liegen zwischen -7196 kJ/mol bis -7199 kJ/mol mit einer Standardabweichung zwischen ± 4 kJ/mol bis ± 5 kJ/mol. Sie bilden die energetisch, zweitärmste Gruppe der Einbaulagen mit einer statistischen Häufigkeit von 26 %. Der Stabilitätsunterschied zu den Vertretern der 111-Schicht beträgt ungefähr 4 kJ/mol bis 6 kJ/mol und liegt

innerhalb des Bereichs der Standardabweichungen. Die Abbildung (13) dient einen zusammenfassenden Überblick über die Konfigurationen mit 4 ersetzten Argonatomten zu geben.

Alle Konfigurationen mit 3 ersetzten Argonatomten mit Ausnahme der Konfiguration 25, welche in der 100-Schicht liegt, lassen sich zur hexagonalen 111-Ebene zuordnen (s. Abb. 17). Sie weisen eine Gesamtenergie im Bereich zwischen -7201 kJ/mol bis -7204 kJ/mol auf, mit einer Standardabweichung von ± 2 kJ/mol bis ± 3 kJ/mol. Die gleiche Aussage kann für die Konfigurationen 50 und 165 mit einer Anzahl von 5 ersetzten Argonatomten getroffen werden (s. Abb. 18). Das Nitrosobenzolmolekül ist hier ebenfalls in der 111-Ebene eingebettet. Man erkennt an den Gesamtenergien und der statistischen Häufigkeit, daß offensichtlich Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomten den Idealzustand darstellen. Zudem wird eine Einlagerung in die hexagonale 111-Schicht gegenüber der 100-Schicht klar bevorzugt.

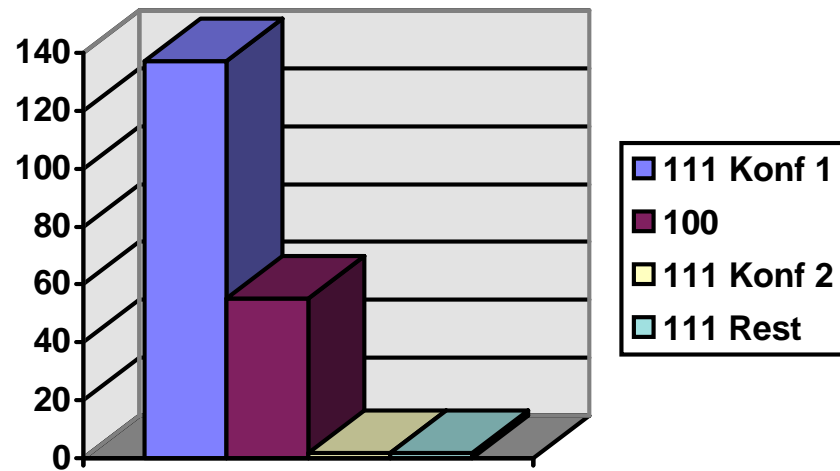
Tabelle 6: Einbaulagen des Nitrosobenzolmoleküls nach der Relaxationsphase

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] | Standardab- weichung [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 106 | 3 | -7202.9745 | 2.5465 |
| 122 | 3 | -7201.5390 | 2.6188 |
| 17 | 3 | -7201.4147 | 2.7850 |
| 52 | 3 | -7202.7913 | 2.5716 |
| 64 | 3 | -7203.3514 | 2.9131 |
| 88 | 3 | -7201.9529 | 2.3839 |
| 138 | 3 | -7202.2554 | 2.8412 |
| 173 | 3 | -7202.4251 | 2.0329 |
| 185 | 3 | -7202.3375 | 2.5082 |
| 25 | 3 | -7195.1512 | 2.3325 |
| 1 | 4 | -7201.5091 | 4.0917 |
| 24 | 4 | -7196.0906 | 6.2431 |
| 63 | 4 | -7198.3912 | 5.0980 |

Tabelle 7: Einbautagen des Nitrosobenzolmoleküls nach der Relaxationsphase

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] | Standardab- weichung [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|
| 13 | 4 | -7190.7493 | 4.3272 |
| 120 | 4 | -7190.0953 | 5.8396 |
| 112 | 4 | -7190.5932 | 5.3762 |
| 162 | 4 | -7186.7548 | 5.7821 |
| 2 | 4 | -7198.3856 | 5.2497 |
| 206 | 4 | -7196.4414 | 4.4593 |
| 49 | 4 | -7196.2783 | 5.0760 |
| 91 | 4 | -7198.9843 | 4.2300 |
| 50 | 5 | -7188.5229 | 4.8395 |
| 165 | 5 | -7187.4351 | 3.9591 |

Abbildung 13: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen



111-Schicht :

111 Konf 1 = Konfiguration 1, 24, 63 (Gesamtzahl = 137)

111 Konf 2 = Konfiguration 13, 120 (Gesamtzahl = 2)

100-Schicht :

100 = Konfiguration 2, 206, 49, 91 (Gesamtzahl = 55)

Rest :

Rest = Konfiguration 112, 162 (Gesamtzahl = 2)

Abbildung 14: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen - Konfiguration 13

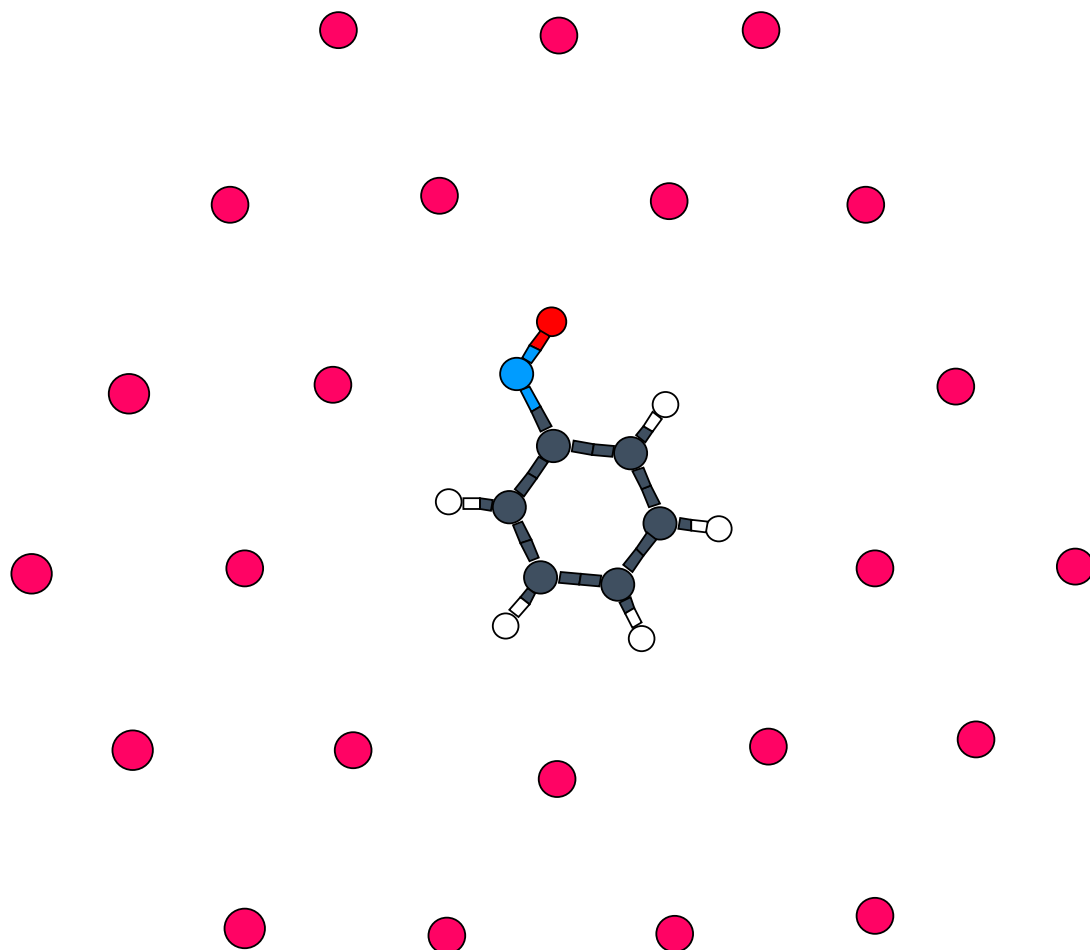


Abbildung 15: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen - Konfiguration 1

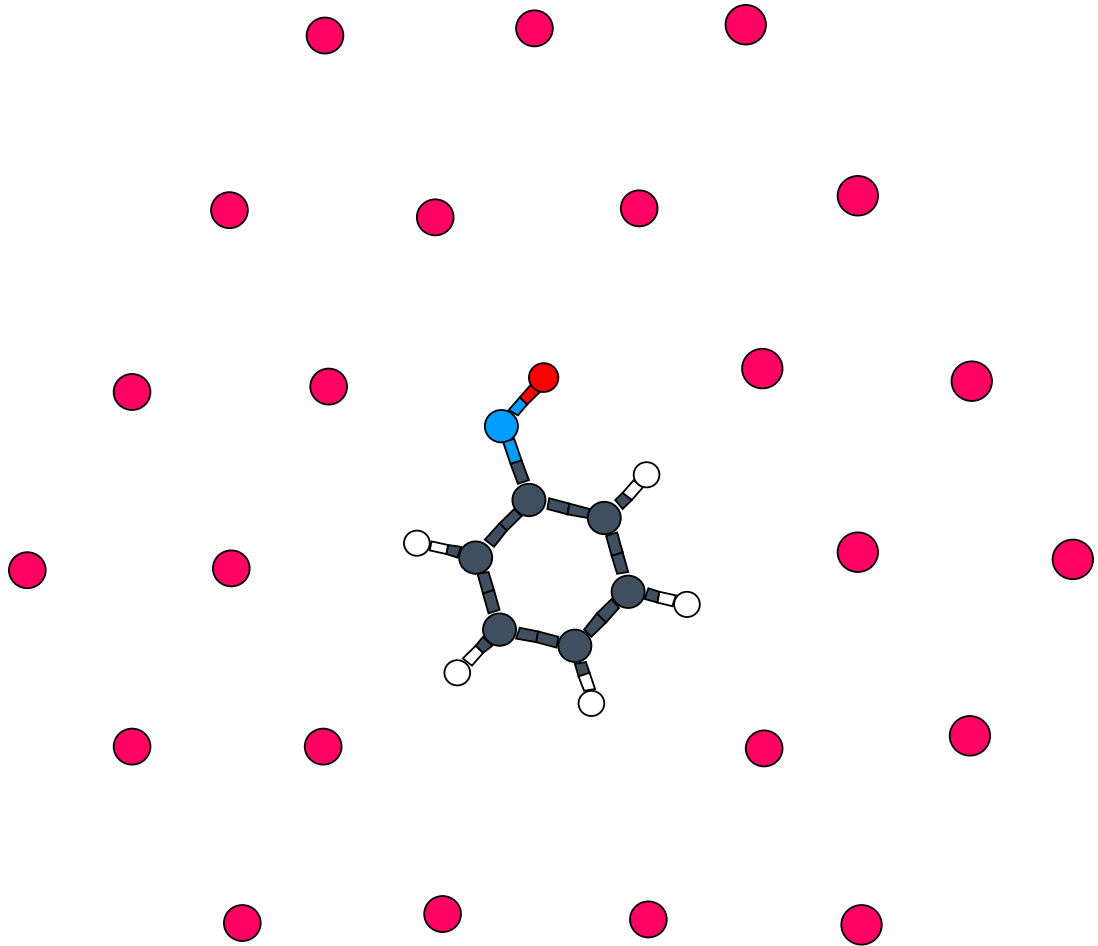


Abbildung 16: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen - Konfiguration 2

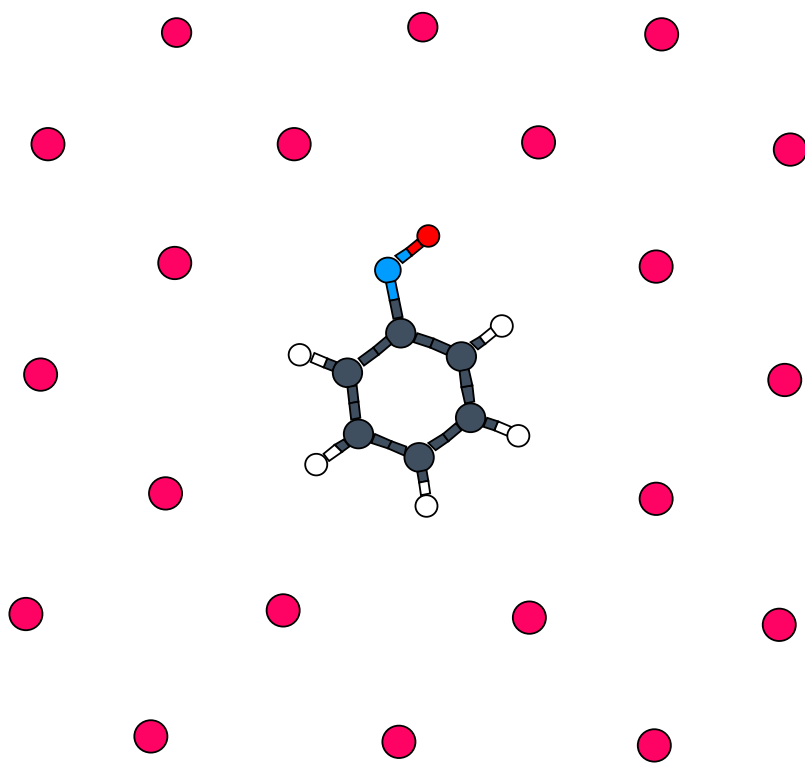


Abbildung 17: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 3 ersetzt
Argonatomen - Konfiguration 17

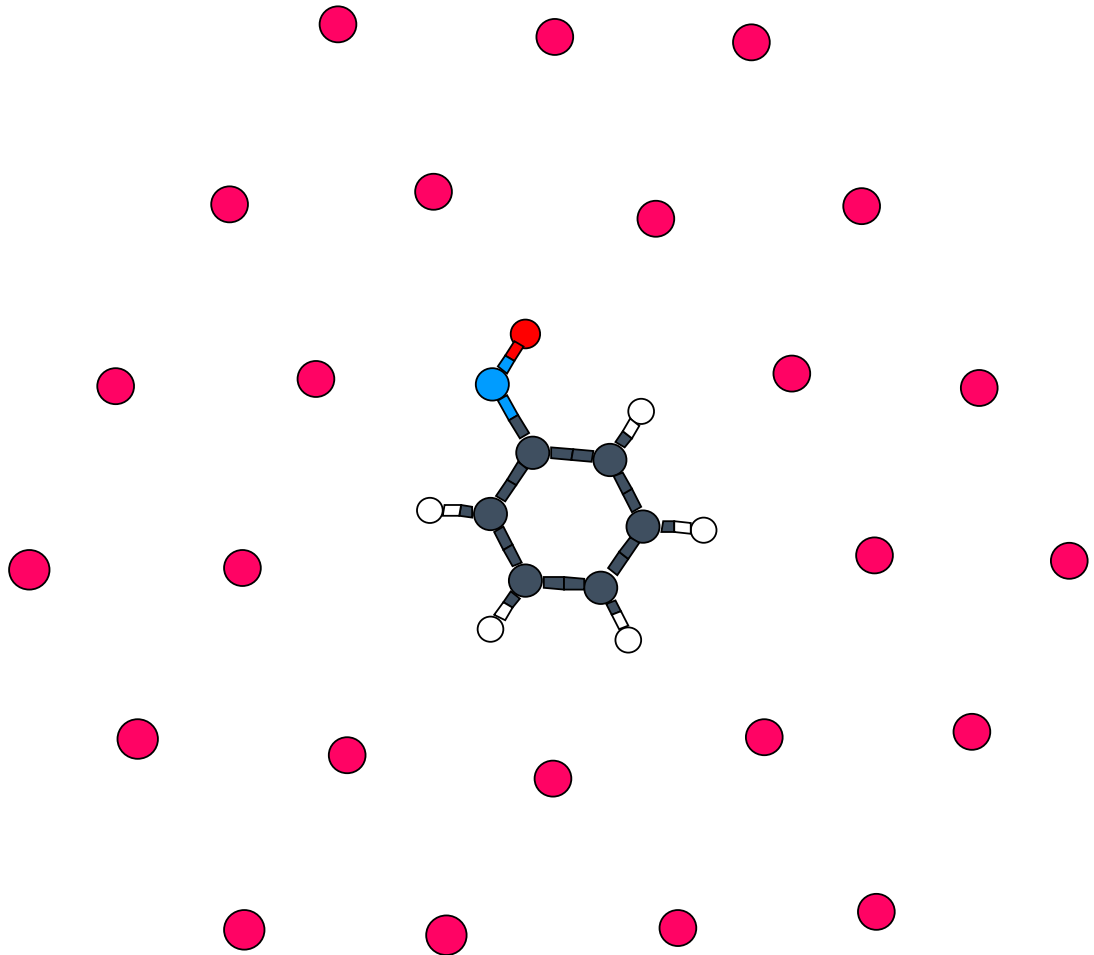
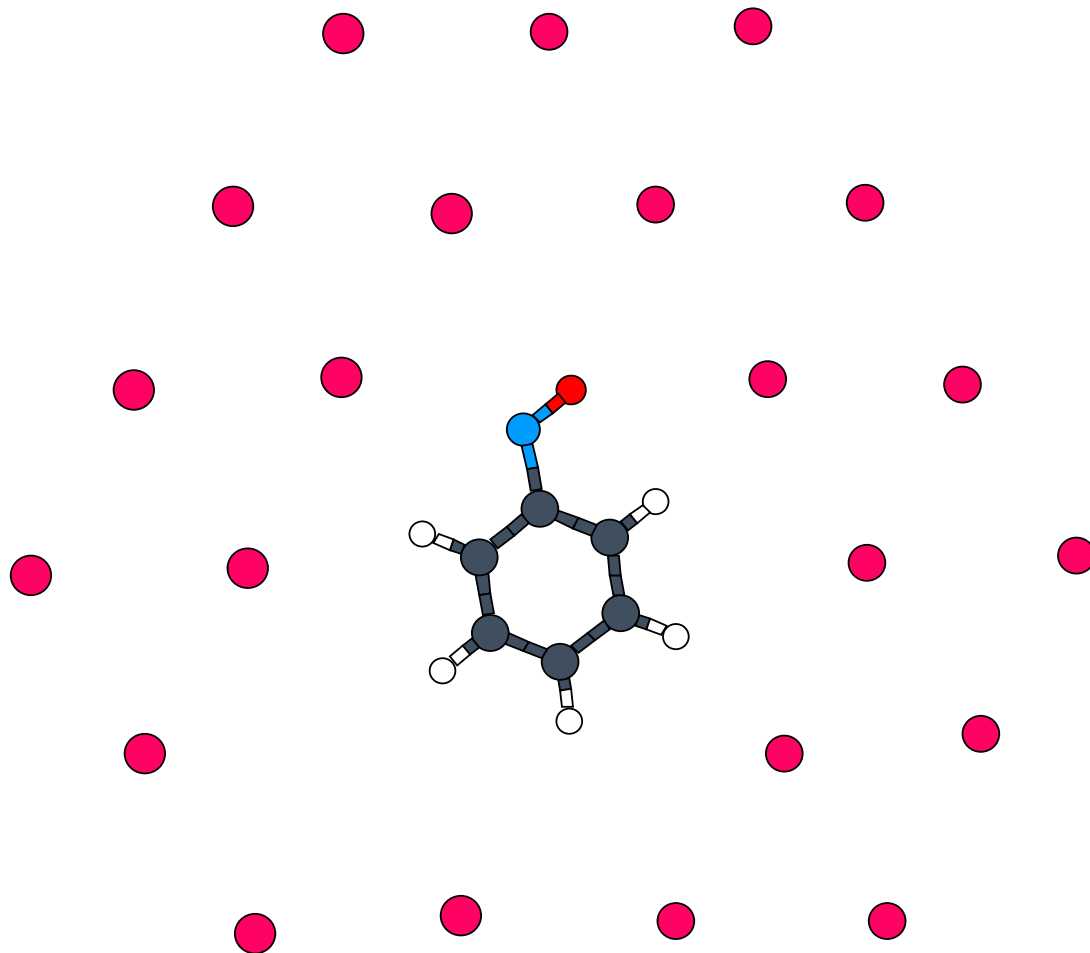


Abbildung 18: Statistische Beschreibung der Einbaulagen mit 5 ersetzten Argonatomen - Konfiguration 50



7 MD-Simulationen unter isobar-isothermen Bedingungen

Die NPT-Methode von Martyna *et al.* bietet gegenüber anderen molekulardynamischen Verfahren wesentliche Vorteile. Sie ermöglicht die Simulation unter den natürlichen, äußeren Bedingungen und erlaubt dadurch einen zuverlässigen Einblick in den realen Zustand des physikalischen Systems. Zur qualitativen Einschätzung und Optimierung der unterschiedlichen Implementierungsvarianten werden zu Beginn des Kapitels Testrechnungen an C₆₀-Fullerenen diskutiert und den Ergebnissen von Martyna *et al.* gegenübergestellt. Anschließend erfolgt ein Vergleich mit dem isobar-isothermen Verfahren von Evans *et al.*, um die Vorzüge der neuen Methode zu verdeutlichen. An weiteren Anwendungen soll der Nutzen in Bezug auf das Experiment gezeigt werden. Unter anderem wird die Möglichkeit einer Simulation im Hochvakuum, am Beispiel des Nitrosobenzols in einer kubisch flächenzentrierten Argonmatrix, vorgestellt. Der abschließende Teil gibt einen Ausblick auf die zusätzlichen potentiellen Anwendungsgebiete des Verfahrens. Anhand der Phasenübergänge der Kristallisation des Nitrosobenzolmoleküls in der Argonmatrix und des Verdampfungsvorgangs von reinem Argon wird die Leistungsfähigkeit der neuen Simulationsmethode aufgezeigt.

7.1 NPT-Simulationen von C₆₀-Fullerenen

Das Ziel dieses Unterkapitels besteht darin, einen Einblick in die Charakteristiken des isobar-isothermen Ensembles zu geben. Unter anderem wird das Zeitverhalten wichtiger Systemvariablen untersucht, welche essentielle Informationen über den Zustand des physikalischen Systems beinhalten. Die zeitliche Entwicklung dieser Größen ist abhängig von der numerischen Integration der Bewegungsgleichungen, die durch die Art und Weise der Programmierung beeinflusst wird. Zur Optimierung und qualitativen Einschätzung der verschiedenen Iterationsverfahren wurden zahlreiche Simulationen an einem Modell von 864 C₆₀-Fullerenen im Bereich nahe des Phasenüberganges durchgeführt. Aus dieser Testphase konnten zwei unterschiedliche Implementierungsvarianten selektiert werden, deren Eigenschaften anhand der Vergleichsdaten von Martyna *et al.* in diesem Unterkapitel besprochen werden. Um eine korrekte Interpretation der Ergebnisse zu ermöglichen, müssen die Läufe mit identischen Ausgangsbedingungen und Simulationsparametern ausgeführt werden. In Anlehnung an die Empfehlungen von Martyna *et al.* wird zur Kontrolle der Temperatur und des internen Drucks eine Gesamtzahl von 5 Thermostaten und 5 Barostaten an das physikalische System angekoppelt. Die Wahl einer Frequenz von $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$ für alle Thermostaten und $2 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$ für die gesamten Barostaten erlaubt eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts. Die Dauer der Equilibrationsphase wird auf 10000 Zeitschritte mit je 5 fs ange-

setzt, die von einer Produktionsphase von 20000 Zeitschritten gefolgt wird. Eine Berücksichtigung der Fernkräfte erfolgt durch Berechnung der langreichweitigen Korrekturen mit einem festem Cutoff-Radius von 40 \AA . Als erstes werden die Rechenergebnisse bei einer thermodynamischen Temperatur von 2600 K und einem Außendruck von 500 atm analysiert. In den Tabellen (8) und (9) werden die berechneten Daten der Implementierungsvariante 1 aufgelistet, die im Unterkapitel 4.4 bereits besprochen wurde. Hieraus ist ersichtlich, daß die Thermostaten und Barostaten der Nosé-Hoover Ketten eine effiziente Einhaltung der äußeren, makroskopischen Bedingungen innerhalb des physikalischen Systems gewährleisten. Der Mittelwert der instantanen Temperatur liegt bei einem Wert von 2604.66 K mit einer minimalen Standardabweichung von $\pm 0.65 \text{ K}$. Es zeigt sich, daß ihre Schwankungen erheblich kleiner sind als die Fluktuationen des internen Druckes P_{int} , bei welchem einen Mittelwert von 500.02 atm und eine Standardabweichung von $\pm 214.34 \text{ atm}$ berechnet wird. Hieraus läßt sich ersehen, daß die starken Schwankungen nicht vom kinetischen Beitrag, sondern vom Virialteil des internen Druckes abstammen müssen. Einen Eindruck über das Ausmaß der Oszillationen vermittelt die Abbildung (19). Durch einen Vergleich mit Argon-Simulationen in der Nähe des Phasenübergangs, kann das Phänomen teilweise durch die kritischen Zustandsbedingungen erklärt werden. Zudem läßt sich eine klare Abhängigkeit von der Natur der Wechselwirkungen erkennen. Bei der Verwendung herkömmlicher Lennard-Jones Potentiale, die zur Beschreibung des Kraftfeldes der Edelgase verwendet werden, treten erheblich geringere Druckfluktuationen auf. Eine Simulation bei 2400 K und 500 atm bestätigt, daß die C_{60} -Fullerene auch schon in diesem Temperaturbereich ein ähnliches Verhalten aufzeigen (s. Tab. 10 und 11). Im überhitzten Festzustand führen die Moleküle angeregte Gitterschwingungen durch, welche die Virialschwankungen verursachen. Betrachtet man die Ergebnisse des Laufes bei 2700 K und 500 atm in den Tabellen (12) und (13), so zeigt sich, daß die Standardabweichungen unter gasförmigen Bedingungen nur noch etwa halb so groß sind. Eine ähnliche Feststellung kann für die Tensorkomponenten des internen Druckes gemacht werden. Die Fluktuationen des Virials sind demnach in der Gasphase erheblich kleiner. Gleichartige Beobachtungen wurden auch von den beiden Arbeitsgruppen Feller *et al.* und Brown *et al.* mit ihren NPT-Verfahren gemacht. Im isobar-isothermen Ensemble stellt jedoch der molekulare, interne Druck P_{int} keine thermodynamische Größe dar, sondern nur seinen Mittelwert $\langle P_{int} \rangle$, welcher den makroskopischen Zustand des physikalischen Systems festlegt. Dieser muß mit Hilfe der Barostaten der Nosé-Hoover Kette mit dem Außendruck P_{ext} in Einklang gebracht werden, was auch eindeutig in den Fulleren-Simulationen geschieht. Alle thermodynamischen Daten und Strukturparameter stimmen innerhalb der statistischen Standardabweichungen mit den Vergleichswerten von Martyna *et al.* überein. Die kleinen Abweichungen der Mittelwerte des Volumens und der Kastenlänge stehen eindeutig mit den Abweichungen der potentiellen Energie im Zusam-

menhang (s. Tab. 9). In der Nähe des Phasenübergangs können nur geringfügige Unterschiede in den Simulationsbedingungen die Rechenergebnisse beeinflussen. Bei einer Temperatur von 2600 K und einem Druck von 500 atm liegt die potentielle Energie bei einem Wert von -98895.99 kJ/mol mit einer Standardabweichung von ± 2314.00 kJ/mol. Im Vergleich dazu beträgt sie in den Berechnungen von Martyna *et al.* -102007.71 kJ/mol. Die Ursache für die Diskrepanz läßt sich durch die Numerik erklären. In der Veröffentlichung von Martyna *et al.* werden keine expliziten Angaben über die Implementierung und die verwendeten Toleranzkriterien gemacht. In den gesamten Simulationen wird eine Konvergenzgenauigkeit von 10^{-6} für alle Teilchengeschwindigkeiten, Thermostatengeschwindigkeiten und Barostatengeschwindigkeiten gewählt. Außerdem werden die Variablen des Programms als *double – precision* Zahlen gehandhabt und der Fortran-Code des implementierten Potentials mit MAPLE V optimiert.

Eine Histogrammanalyse der Zeitentwicklung des internen Druckes und der instantanen Temperatur demonstriert eindeutig die Gaußverteilung dieser Größen, die in den Abbildung (21) und (22) gezeigt werden. Nach den Voraussagen der hergeleiteten Verteilungsfunktion des Gesamtsystems im Unterkapitel 2.10 müssen auch das Volumen, die potentielle Energie, die gesamten Thermostaten- und Barostatengeschwindigkeiten ein derartiges statistisches Verhalten aufweisen. Die Abbildung (23) beschreibt die Verteilungsfunktion der ersten Barostatengeschwindigkeit der Nosé-Hoover Kette. Diese Variablen fluktuieren um ihre jeweiligen Mittelwerte und sind daher unabhängig von den Anfangsbedingungen. Im Gegensatz dazu werden die Gleichgewichtswerte der Barostatenpositionen und Thermostatenpositionen vom Ausgangszustand bestimmt. Sie lassen in ihren zeitlichen Entwicklungen keine explizite Verteilung erkennen. Zudem sind sie völlig unabhängig von der Dynamik des physikalischen Systems und müssen demzufolge nur zur Berechnung der Erhaltungsgröße ermittelt werden. Dadurch ist die Einhaltung der Quasiergodenhypothese für das physikalische System garantiert. Die zeitliche Entwicklung der ersten Thermostatenposition wird in der Abbildung (24) dargestellt. Aus ihrem Zeitverhalten lassen sich längerwellige Fluktuationen erkennen, deren Frequenz von der Masse des Thermostaten abhängt. Sie ist über ihre Beschleunigung indirekt an das physikalische System gekoppelt. Bei größerer Masse macht sich die Trägheit des Thermostaten bezüglich der kinetische Teilchenenergie bemerkbar. Er kann den schnellen, kurzwelligen Schwankungen nicht mehr folgen und mittelt sie aus. In diesem Falle wird die Bewegung der ersten Thermostatenposition nur noch durch eine längerwellige Fluktuation bestimmt. Bei kleineren Massen hingegen sind die beiden Oszillationen überlagert. Ein Beispiel in diesem Zusammenhang wird in der Abbildung (24) aufgeführt. Aus den Zeitentwicklungen der Thermostatenpositionen und Barostatenpositionen können noch weitere wichtige Informationen über den Zustand des physikalischen Systems erhalten werden. Wenn das System mit seiner Umgebung im Gleichgewicht ist,

dann fluktuieren die Positionen der Nosé-Hoover Ketten um ihre jeweiligen Mittelwerte. Andernfalls verändern sie sich solange bis dieser Zustand erreicht wird. Eine weitere Möglichkeit die Einstellung des Gleichgewichts zu erkennen besteht in der Untersuchung des Zeitverhaltens der Erhaltungsgröße, da sie nur in diesem Zustand als solche definiert ist. Sie nimmt in diesem Fall die Bedeutung der Gesamtenergie des mikrokanonischen Gesamtsystems an. Eine Vergleich der beiden Implementierungsmöglichkeiten 1 und 2 bezüglich dieser Größe wird durch die Abbildungen (25) und (26) ermöglicht. Hieraus läßt sich ersehen, daß das Gesamtsystem fortlaufend um die Gleichgewichtslage schwingt. Während im ersten Fall ein regelmäßiges Zeitverhalten während der gesamten Simulationsdauer beobachtet wird, kann im zweiten Beispiel eine sehr große Oszillation nach ungefähr 10000 Zeitschritten festgestellt werden. Aus dieser Erkenntnis läßt sich schließen, daß die Systemzustände im Phasenraum verschiedenen Trajektorien folgen, welche durch die unterschiedliche numerische Integration hervorgerufen werden. Bei genauerer Untersuchung der einzelnen Variablen zeigt sich, daß die potentielle Energie und das Volumen ein ähnliches Verhalten aufweisen. Die starken Fluktuationen werden demnach durch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen im physikalischen System hervorgerufen. Durch einen Vergleich der Ergebnisse der beiden Implementierungsvarianten in den Tabellen (8),(9), (14) und (15) lassen sich die gleichen Feststellungen machen. Die Abweichungen treten insbesondere im Volumen und der potentiellen Energie sowie deren Standardabweichungen auf. Die Erhaltungsgröße und die Enthalpie hängen von diesen Größen ab und weisen demzufolge ähnliches Verhalten auf. Die Differenzen der Temperaturmittelwerte und Druckmittelwerte sind dagegen gering.

Die Untersuchung des Konvergenzverhaltens ist insbesondere im Hinblick auf die NPT-Simulationen des Nitrosobenzols von Bedeutung, da zur Behandlung von Zwangsbedingungen mit Hilfe des RATTLE-Algorithmus ein optimales Iterationsverfahren erforderlich ist. Das Auftreten starker Fluktuationen während der Simulation kann die Konvergenz des Gesamtprozesses stark beeinträchtigen beziehungsweise verhindern. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der Akkumulation numerischer Integrationsfehler insbesondere bei größeren Zeitschritten und der Wahl zu leichter Barostatenmassen. Eine eindeutige Aussage über das beste Iterationsverfahren läßt sich zu diesem Zeitpunkt noch nicht machen. Hierfür sind noch weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet erforderlich. Die Nosé-Hoover Ketten sind von der Arbeitsgruppe Martyna *et al.* zur effizienten Dämpfung starker, langwelliger Temperatur -und Volumenoszillationen entwickelt worden. Es zeigt sich jedoch, daß bei manchen Trajektorien ihre Wirkungsweise nicht ausreicht. Eine Verbesserung diesbezüglich kann durch weitere Verflechtung der Bewegungsgleichungen erreicht werden. Zudem ist eine weitere Untersuchung des Konvergenzverhaltens in Bezug auf die Veränderung des Zeitschrittes und der Massen der angekoppelten Untersysteme von Interesse.

Tabelle 8: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 2604.66 | 0.65 | - |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 500.02 | 214.34 | 500 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 497.52 | 252.88 | 507 |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 508.31 | 253.10 | 495 |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 494.24 | 250.76 | 498 |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | 11.51 | 160.88 | -1 |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | -23.33 | 160.26 | 6 |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | -6.38 | 154.65 | -7 |
| $\langle V \rangle$ (Å ³) | 740774 | 8335 | 734000 |
| $\langle a \rangle$ (Å) | 90.48 | 0.34 | 90.2 |

Nosé-Hoover Parameter :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 5

Anzahl der Barostaten= 5

Tabelle 9: Energiegrößen und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 28066.43 | 771.79 | - |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -98895.99 | 2134.00 | -102007.71 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -70829.56 | 2013.22 | - |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -48229.15 | 2474.46 | - |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -119817.28 | 5.91 | - |
| η_{cons} | $7.20 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| $\langle \beta_T \rangle$ (cm ³ /J) | 53.51 | - | - |

Simulationsparameter :

Druck= 500 atm

Temperatur= 2600 K

Equilibrationsphase= 10000

Produktionsphase= 20000

Zeitschritt= 5 fs

Cutoff-Radius= 40 Å

Tabelle 10: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2400 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 2394.30 | 0.45 | - |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 499.99 | 220.32 | - |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 487.30 | 254.20 | - |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 500.64 | 252.37 | - |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 512.03 | 254.39.42 | - |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | -5.82 | 162.75 | - |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | -13.59 | 152.89 | - |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | 7.01 | 161.85 | - |
| $\langle V \rangle$ (Å ³) | 703919 | 3978 | - |
| $\langle a \rangle$ (Å) | 88.96 | 0.17 | - |

Nosé-Hoover Parameter :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 5

Anzahl der Barostaten= 5

Tabelle 11: Energiegrößen und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2400 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 25799.67 | 707.54 | - |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -109716.73 | 1221.80 | - |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -83917.06 | 1219.09 | - |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -62441.05 | 1470.52 | - |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -119848.21 | 3.37 | - |
| η_{cons} | $2.97 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| $\langle \beta_T \rangle$ (cm ³ /J) | 13.97 | - | - |

Simulationsparameter :

Druck= 500 atm

Temperatur= 2400 K

Equilibrationsphase= 10000

Produktionsphase= 20000

Zeitschritt= 5 fs

Cutoff-Radius= 40 Å

Tabelle 12: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2700 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 2698.47 | 0.80 | - |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 499.95 | 119.41 | 500 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 505.28 | 155.66 | 500 |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 500.88 | 154.21 | 501 |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 493.70 | 155.42 | 499 |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | -1.34 | 86.95 | 2 |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | 0.65 | 84.98 | -1 |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | 0.47 | 83.37 | -1 |
| $\langle V \rangle$ (Å ³) | 1084249 | 12765 | 1090000 |
| $\langle a \rangle$ (Å) | 102.73 | 0.40 | 103 |

Nosé-Hoover Parameter :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 5

Anzahl der Barostaten= 5

Tabelle 13: Energiegrößen und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2700 K und 500 atm - Implementierung 1

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 29077.23 | 827.75 | - |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -56339.94 | 953.20 | -56391.65 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -27262.71 | 1189.11 | - |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | 5816.86 | 1494.84 | - |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -119649.61 | 4.58 | - |
| η_{cons} | $10.65 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| $\langle \beta_T \rangle$ (cm ³ /J) | 79.57 | - | - |

Simulationsparameter :

Druck= 500 atm

Temperatur= 2700 K

Equilibrationsphase= 10000

Produktionsphase= 20000

Zeitschritt= 5 fs

Cutoff-Radius= 40 Å

Tabelle 14: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 2

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 2609.05 | 0.78 | - |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 500.10 | 212.97 | 500 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 493.40 | 249.41 | 507 |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 505.88 | 253.49 | 495 |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 501.02 | 245.88 | 498 |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | 11.03 | 162.25 | -1 |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | -18.33 | 157.77 | 6 |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | -5.13 | 156.37 | -7 |
| $\langle V \rangle$ (Å ³) | 744669 | 12171 | 734000 |
| $\langle a \rangle$ (Å) | 90.64 | 0.49 | 90.2 |

Nosé-Hoover Parameter :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 5

Anzahl der Barostaten= 5

Tabelle 15: Energiegrößen und thermodynamische Daten aus der NPT-Simulation von C₆₀-Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 2

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Martyna <i>et al.</i> |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 28113.72 | 770.22 | - |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -97952.45 | 2963.70 | -102007.71 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -69838.74 | 2001.14 | - |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -47119.48 | 3431.63 | - |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -119816.62 | 8.21 | - |
| η_{cons} | $6.69 \cdot 10^{-5}$ | - | - |
| β_T (cm ³ /J) | 114.22 | - | - |

Simulationsparameter :

Druck= 500 atm

Temperatur= 2700 K

Equilibrationsphase= 10000

Produktionsphase= 20000

Zeitschritt= 5 fs

Cutoff-Radius= 40 Å

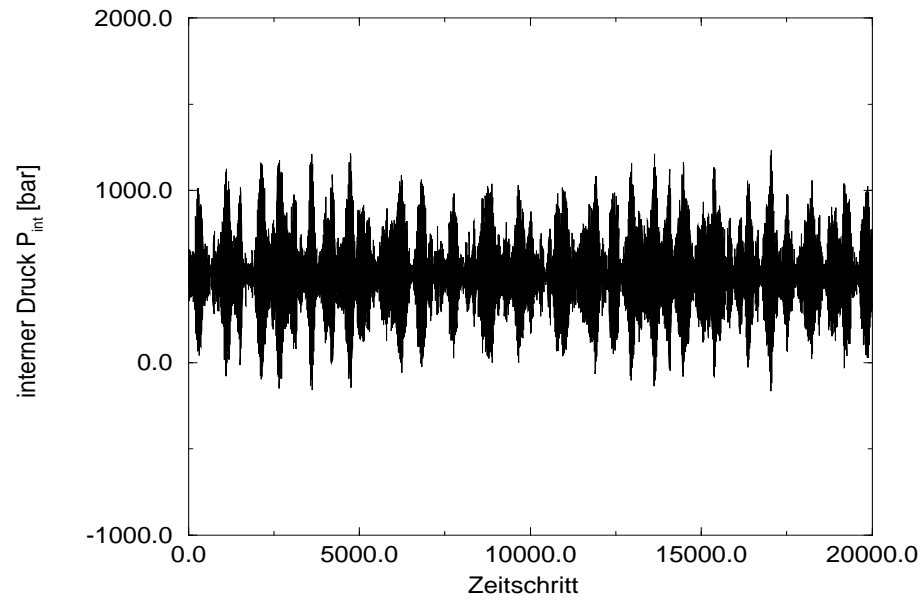


Abbildung 19: Druckfluktuationen bei der NPT-Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

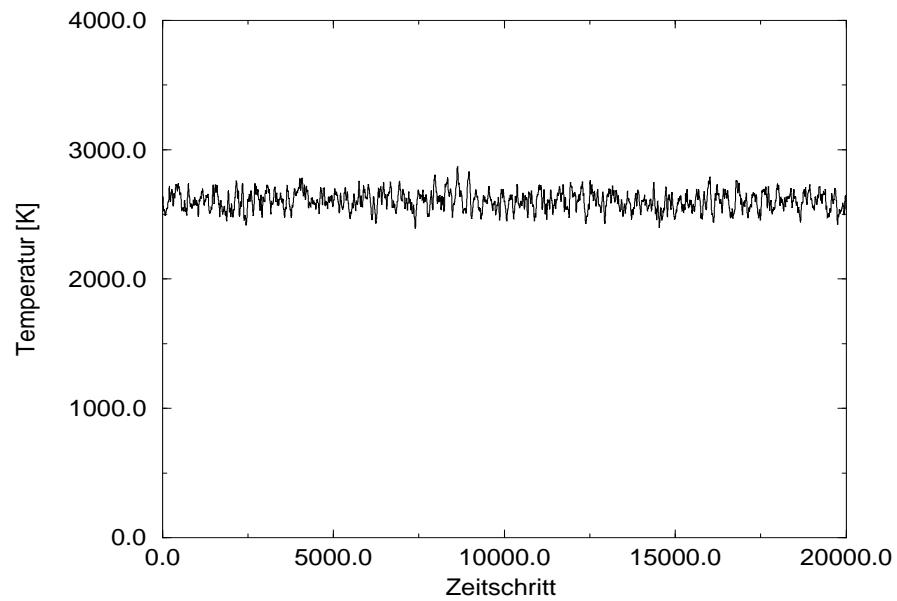


Abbildung 20: Temperaturflutkuationen bei der NPT-Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

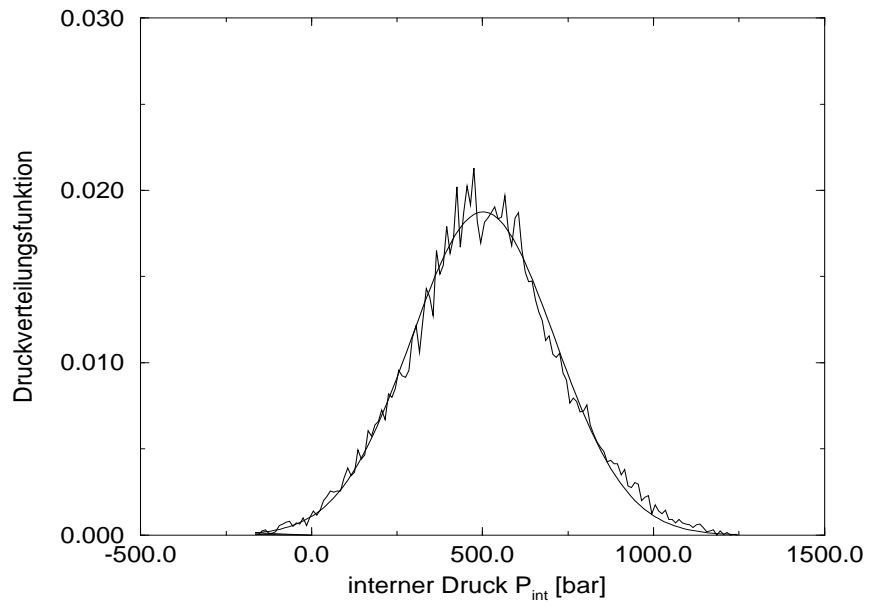


Abbildung 21: Druckverteilungsfunktion bei der Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

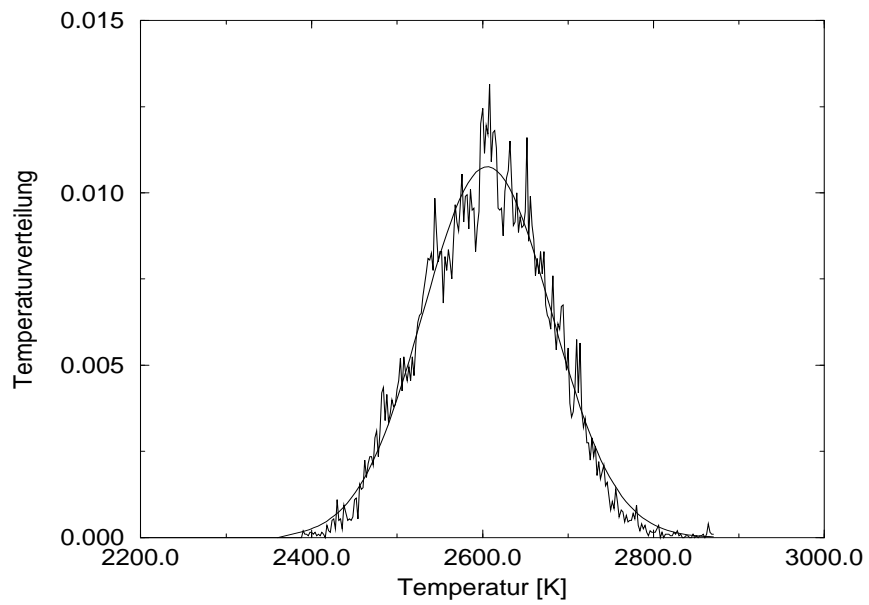


Abbildung 22: Temperaturverteilungsfunktion bei der Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

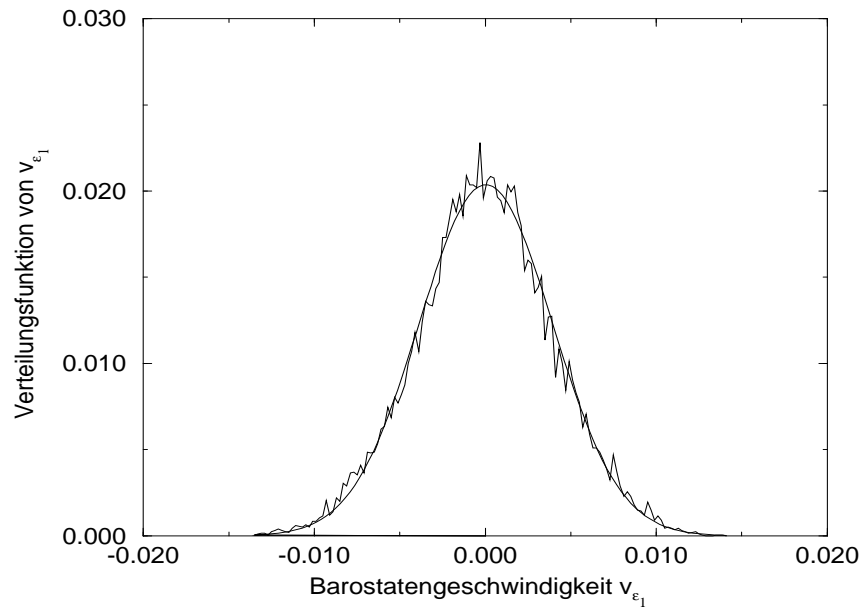


Abbildung 23: Verteilungsfunktion der ersten Barostatengeschwindigkeit v_{ϵ_1} aus der NPT-Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

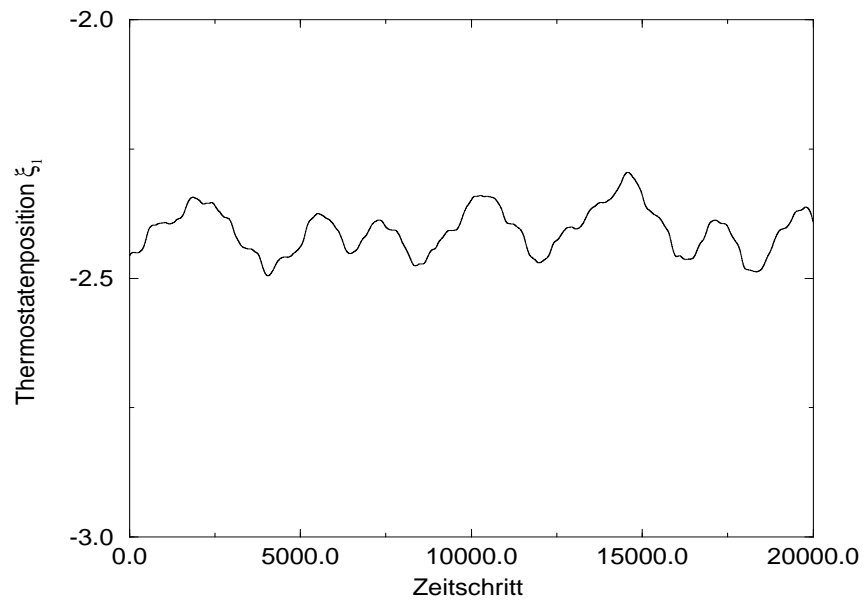


Abbildung 24: erste Thermostatenposition bei der Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm

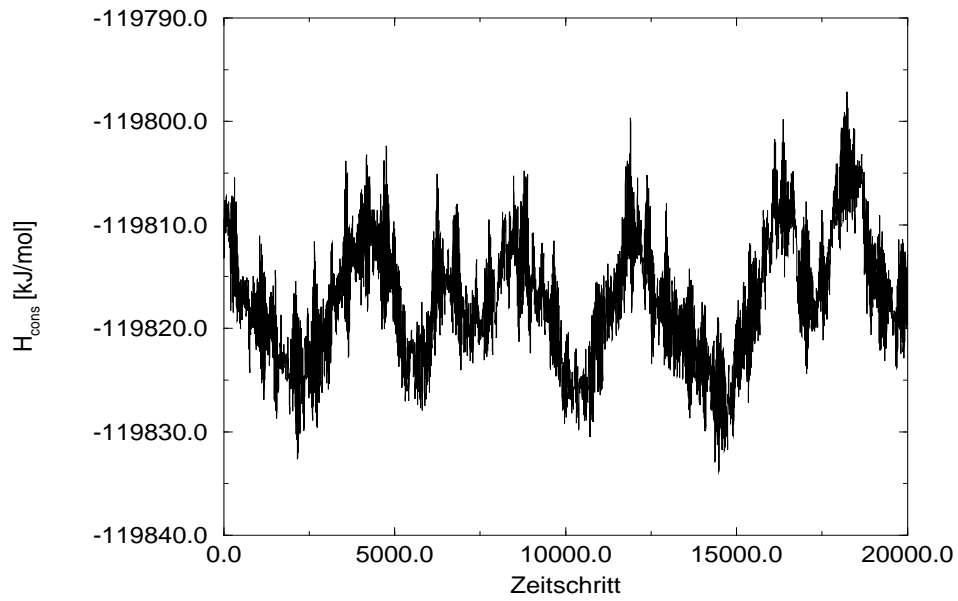


Abbildung 25: Zeitentwicklung der Erhaltungsgröße bei der NPT-Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 1

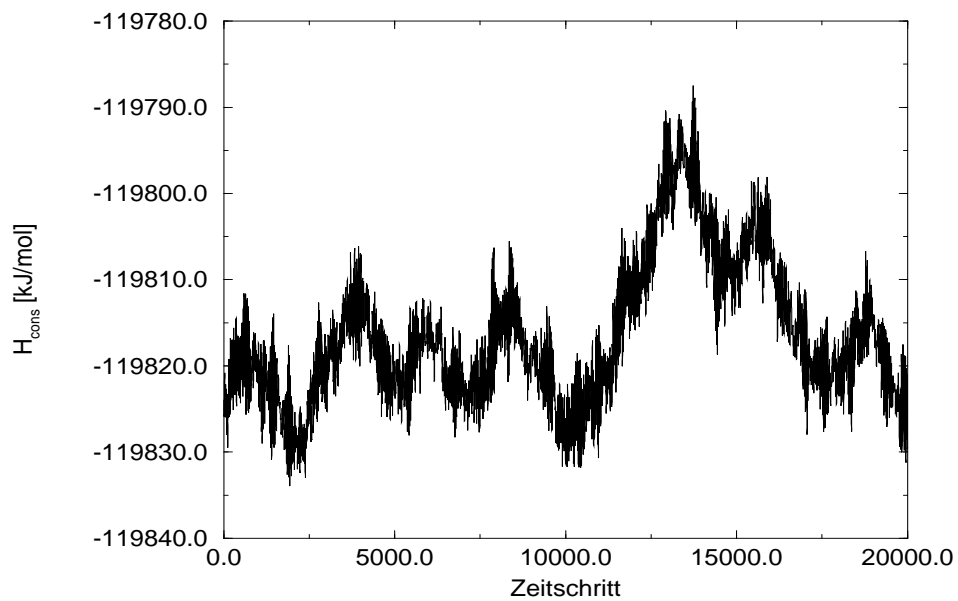


Abbildung 26: Zeitentwicklung der Erhaltungsgröße bei der NPT-Simulation von C_{60} -Fullerenen bei 2600 K und 500 atm - Implementierung 2

7.2 Vergleich mit dem NPT-Verfahren von Evans *et al.*

Um eine qualitative Einschätzung der NPT-Methode von Martyna *et al.* zu ermöglichen, wurde das Verfahren von Evans *et al.* programmiert, dessen Theorie im Unterkapitel 2.4 bereits behandelt wurde. Zur Integration der Bewegungsgleichungen wird ein Gear Prädiktor-Korrektor Algorithmus 4. Ordnung verwendet. Die Aufrechterhaltung des erwünschten Temperaturmittelwertes $\langle T_{int} \rangle$ im physikalischen System erfolgt durch Skalieren der Teilchengeschwindigkeiten, dagegen wird die Einstellung des Druckmittelwertes $\langle P_{int} \rangle$ durch Variation des Volumens der MD-Zelle mit Hilfe einer Newton-Rhapson Methode erreicht. Zur Berechnung der Kräfte werden Lennard-Jones Potentiale mit einem festen Cutoff-Radius benutzt. Eine Gegenüberstellung der NPT-Methoden von Evans *et al.* und Martyna *et al.* erfolgt an einem System von 864 Argonatomen und an einem zweiten System von 864 Kryptonatomen. Für die Simulationsbedingungen wird in beiden Fällen eine Temperatur von 10 K und ein interner Druck von 1 bar gewählt. Weitere laufspezifische Parameter sind unterhalb der jeweiligen Tabellen aufgelistet. Bei näherer Analyse der Strukturparameter und thermodynamischen Daten für reines Argon in der Tabelle (16) läßt sich ersehen, daß die beiden Methoden Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung liefern. Die Abweichungen der Mittelwerte der instantanen Temperatur und des internen Druckes sind nur gering. Eine analoge Feststellung läßt sich für das Volumen und die Boxlänge machen. Lediglich sind kleine Differenzen in der potentiellen Energie, der Enthalpie und der Gesamtenergie zu ersehen (s. Tab. 17). Sie lassen sich jedoch aufgrund der verschiedenen Bewegungsgleichungen und Integrationsalgorithmen erklären. Für das NPT-Verfahren von Evans *et al.* sind die Standardabweichungen ohne Bedeutung, da sie von der Skalierungsfrequenz der Teilchengeschwindigkeiten und des Volumens abhängen. Demnach können auch keine thermodynamische Größen, wie zum Beispiel die isobare Wärmekapazität C_p oder isotherme Kompressibilität β_t , aus den Fluktuationen berechnet werden. Wie bereits schon erwähnt dienen die Bewegungsgleichungen in diesem Fall nur zur Beibehaltung der Mittelwerte der instantanen Temperatur und des internen Druckes auf ihren vorgegebenen Werten. Ein Thermostat und Barostat dieser Art wird als Gauß-Thermostat beziehungsweise Gauß-Barostat bezeichnet. Ihre zeitliche Entwicklungen sind in den Abbildungen (27) und (28) aufgeführt. Die Skalierung des internen Druckes weist jedoch in einigen Fällen Schwierigkeiten auf. Eine Vergleichungsrechnung mit Fullerenen bei 2600 K und 500 atm läßt sich aufgrund der starken Virialschwankungen nicht durchführen. Ebenso ist diese Methode zur Simulation von Phasenübergängen ungeeignet. Die Vorteile des NPT-Verfahrens von Martyna *et al.* gegenüber dem Verfahren von Evans *et al.* sind offensichtlich.

Die Einhaltung der isobar-isothermen Zustandsbedingungen ist hier eine inhärente Eigenschaft der Bewegungsgleichungen, die das physikalische System zu jedem Zeitpunkt der Simulation in den Gleichgewichtszustand treiben.

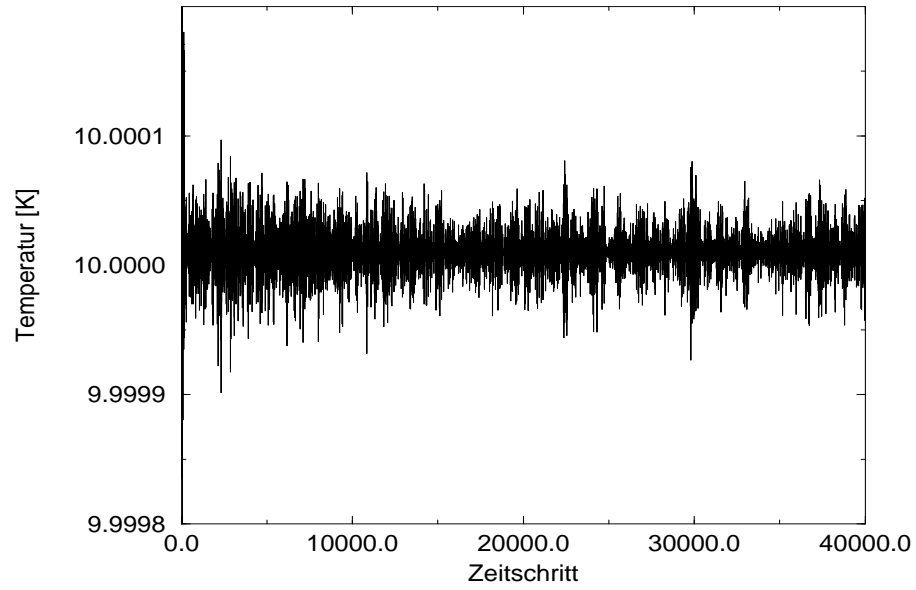


Abbildung 27: Temperaturverhalten bei der NPT-Simulation von reinem Argon mit der Methode von Evans *et al.*

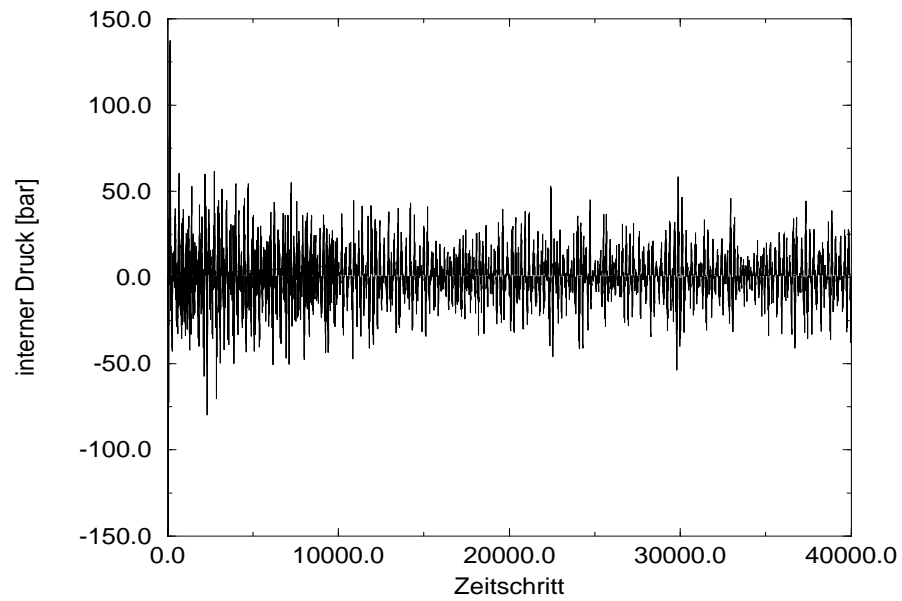


Abbildung 28: Druckverhalten bei der NPT-Simulation von reinem Argon mit der Methode von Evans *et al.*

Tabelle 16: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus den NPT-Simulationen von reinem Argon bei 10 K und 1 bar

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Evans <i>et al.</i> |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 9.93 | 0.02 | 10.00 |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 0.98 | 29.27 | 0.98 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 35.39 | 1.68 | - |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 35.11 | 1.61 | - |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 35.26 | 1.54 | - |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | -0.19 | 1.22 | - |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | -0.18 | 1.13 | - |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | -0.19 | 1.13 | - |
| $\langle V \rangle$ (\AA^3) | 33548 | 35 | 33246 |
| $\langle a \rangle$ (\AA) | 32.25 | 0.01 | 32.15 |

NPT-Methode von Evans *et al.* :

Temperatur= 10 K

Außendruck= 1 bar

Equilibrationphase= 10000

Produktionphase= 40000

Zeitschritt= 1 fs

Skalierungsfrequenz= 25 fs

Cutoff-Radius= 15 \AA

Tabelle 17: Energiegrößen aus den NPT-Simulationen von reinem Argon bei 10 K und 1 bar

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Evans <i>et al.</i> |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 106.83 | 770.22 | 107.75 |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -7304.43 | 2963.70 | -7387.30 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -7197.60 | 3.21 | -7279.55 |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -7195.58 | 3.49 | -7277.58 |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -7290.21 | 0.01 | - |
| η_{cons} | $1.40 \cdot 10^{-6}$ | - | - |
| β_T (cm ³ /J) | $0.26 \cdot 10^{-3}$ | - | - |

NPT-Methode von Martyna *et al.* :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 10

Anzahl der Barostaten= 10

Equilibrationphase= 150000

Produktionphase= 150000

Zeitschritt= 1 fs

Cutoff-Radius= 15 Å

Temperatur= 10 K

Außendruck= 1 bar

Tabelle 18: Strukturparameter und thermodynamische Daten aus den NPT-Simulationen von reinem Krypton bei 10 K und 1 bar

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Evans <i>et al.</i> |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 9.92 | 0.02 | 10.00 |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 1.00 | 28.13 | 1.00 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 26.51 | 1.60 | - |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 26.15 | 1.23 | - |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 26.48 | 1.16 | - |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | 0.51 | 0.83 | - |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | -0.42 | 0.85 | - |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | -0.42 | 0.85 | - |
| $\langle V \rangle$ (\AA^3) | 44829 | 43 | 44672 |
| $\langle a \rangle$ (\AA) | 35.52 | 0.01 | 35.48 |

NPT-Methode von Evans *et al.* :

Temperatur= 10 K

Außendruck= 1 bar

Equilibrationphase= 10000

Produktionphase= 40000

Zeitschritt= 1 fs

Skalierungsfrequenz= 25 fs

Cutoff-Radius= 16.9 \AA

Tabelle 19: Energiegrößen aus den NPT-Simulationen von reinem Krypton bei 10 K und 1 bar

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung | Vergleichsdaten Evans <i>et al.</i> |
|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------|--|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 106.82 | 2.81 | 107.75 |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -10032.71 | 2.82 | -9985.46 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -9925.89 | 3.79 | -9877.71 |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -9923.19 | 4.15 | -9875.02 |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -9920.40 | 0.04 | - |
| η_{cons} | $3.70 \cdot 10^{-6}$ | - | - |
| β_T (cm ³ /J) | $0.30 \cdot 10^{-3}$ | - | - |

NPT-Methode von Martyna *et al.* :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $2 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 10

Anzahl der Barostaten= 10

Equilibrationphase= 200000

Produktionphase= 150000

Zeitschritt= 1 fs

Cutoff-Radius= 16.9 Å

Temperatur= 10 K

Außendruck= 1 bar

7.3 Isobar-isotherme Simulationen im Hochvakuum

Eine Vielzahl von Experimenten wird unter Vakuumbedingungen durchgeführt. Die kombinierte NPT-Methode von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten erlaubt eine Simulation in sehr niedrigen Druckbereichen und ist daher für viele Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel die Lochbrennspektroskopie, von Interesse. In diesem Abschnitt wird eine Einbaulage des Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonmatrix bei einem Außendruck von 0 bar und 10 K untersucht. Zur Interpretation der Ergebnisse erfolgt eine Gegenüberstellung mit den Berechnungen im NVT-Ensemble (s. Kap. 6). Für die NPT-Simulation des Nitrosobenzolmoleküls ist eine Einführung von Zwangsbedingungen auf die Bindungslängen erforderlich, welche die Beibehaltung der richtigen geometrischen Verhältnisse gewährleisten. Um auch in diesem Falle eine Integration zu ermöglichen, müssen zwei verschiedene Iterationsprozesse überlagert werden, deren Zusammenwirken eine zentrale Bedeutung für die Konvergenz des Gesamtverfahrens besitzt. Zu einem optimalen Ablauf der Berechnungen ist daher eine geeignete Wahl der Simulationsparameter essentiell. Für die NPT-Simulation wird eine Equilibrationsphase von 10 ps und einer Produktionsphase von 50 ps Zeitdauer angesetzt. Dabei garantiert ein Zeitschritt von 0.5 fs eine gute Konvergenz während des gesamten Laufes. Als Startgeometrie dient die Konfiguration 1, die aus den vorangehenden NVT-Simulationen erhalten wurde (s. Kap. 6). Zur Bestimmung der optimalen Frequenzen der Nosé-Hoover Ketten sind mehrere Testrechnungen erforderlich, aus denen ein Kompromiß zwischen leichten und schweren Massen getroffen werden muß. Aufgrund der größeren Beschleunigung der Nosé-Hoover Ketten bietet die Verwendung leichter Massen den Vorteil einer schnellen Einstellung des Gleichgewichts. Jedoch kann das Auftreten stärkerer Fluktuationen die Konvergenz des RATTLE-Algorithmus stören, da die Zwangskräfte über die erste Barostatengeschwindigkeit v_{e1} gekoppelt sind (s. Kap. 4.4). Hingegen führt die Wahl großer Massen zu einer erheblichen Verlängerung der Equilibrationsdauer. Für die NPT-Simulation des Nitrosobenzols in einer Argonmatrix erweist sich eine Frequenz von $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$ für die Thermostaten und $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$ für die Barostaten der Nosé-Hoover Ketten als günstig. Weitere laufspezifische Parameter sind unterhalb der jeweiligen Tabellen aufgelistet. Aus einem Vergleich der Ergebnisse der NVT- und NPT-Simulationen in den Tabellen (20), (21) und (22) zeigt sich, daß die Freigabe des Volumens der MD-Zelle eine Erniedrigung der Gesamtenergie von 79.94 kJ/mol bewirkt. Eine Erklärung hierfür ergibt sich aus der Verringerung der Wechselwirkungen zwischen den Atomen des physikalischen Systems. Die Spannungen, welche durch die Invariabilität des Volumens im NVT-Ensemble hervorgerufen werden, können im NPT-Ensemble beseitigt werden. Die Abweichung der potentiellen Energien zwischen beiden Berechnungen beträgt 81.33 kJ/mol, welche eine Druckerniedrigung von ungefähr 990 bar hervorruft. Dabei dehnt sich das Volumen der MD-Zelle um

einen Betrag von 938.21 Å aus. Durch einen Vergleich der beiden Einbautagen, läßt sich eine Vergrößerung der interatomaren Abstände von 0.1 Å - 0.2 Å zwischen den Atomen des Nitrosobenzolmoleküls und den umgebenden Argonatomen feststellen. Mit Hilfe einer weiteren NPT-Simulation bei äußeren Bedingungen von 10 K und 1 bar läßt sich zeigen, daß die Expansion des Zellvolumens im niedrigen Druckbereich nur noch gering ist. Die Differenz des Volumens und der Boxlänge bei den unterschiedlichen äußeren Bedingungen von 0 bar und 1 bar beträgt nur 2 Å³ beziehungsweise $5.29 \cdot 10^{-4}$ Å. Die Erkenntnisse aus den Berechnungen ist eindeutig. Der hohe interne Druck aus der NVT-Simulation resultiert aus der Anwesenheit des Nitrosobenzolmoleküls im Argongitter. Aufgrund des festgehaltenen Zellvolumens können die Atome des physikalischen Systems ihre idealen Gleichgewichtsabstände nicht einnehmen und rufen dadurch Spannungen im Gitter hervor. Die Einbautage besitzt dadurch eine höhere potentielle Energie. Im isobar-isothermen Ensemble wird durch die Druckerniedrigung die Relaxation des Systems ermöglicht. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß das Ausmaß der Energieverschiebung von der Art der Einbautage abhängt. In der 111-Schicht muß der Effekt größer sein als in der 100-Schicht, da alle Argonatome in Bezug auf das Nitrosobenzolmolekül einen geringeren Abstand aufweisen. In der 100-Konfiguration steht dagegen mehr Platz zur Verfügung und dadurch sind kleine Veränderungen der Wechselwirkungen nicht so ausschlaggebend. Aufgrund der Tatsache, daß die energetischen Abweichungen zwischen den verschiedenen Einbautagen im NVT-Ensemble eher geringfügig sind gegenüber den Energieverschiebungen, die durch die Freigabe des Zellvolumens hervorgerufen werden, ist eine eingehendere Untersuchung dieses Aspekts von Interesse.

Tabelle 20: NPT-Simulation des Nitrosobenzols in einer Argonmatrix bei 0 bar und 10 K

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung |
|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------|
| $\langle T_{int} \rangle$ (K) | 10.02 | 0.02 |
| $\langle P_{int} \rangle$ (atm) | 0.04 | 42.92 |
| $\langle P_{11} \rangle$ (atm) | 35.54 | 1.63 |
| $\langle P_{22} \rangle$ (atm) | 34.85 | 1.76 |
| $\langle P_{33} \rangle$ (atm) | 35.47 | 1.77 |
| $\langle P_{12} \rangle$ (atm) | -0.19 | 1.06 |
| $\langle P_{13} \rangle$ (atm) | 0.11 | 1.13 |
| $\langle P_{23} \rangle$ (atm) | 0.11 | 1.13 |
| $\langle V \rangle$ (Å ³) | 33461 | 37.74 |
| $\langle a \rangle$ (Å) | 32.22 | 0.01 |

NPT-Methode von Martyna *et al.* :

Thermostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$

Barostatenfrequenzen= $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$

Anzahl der Thermostaten= 10

Anzahl der Barostaten= 10

Tabelle 21: NPT-Simulation des Nitrosobenzols in einer Argonmatrix bei 0 bar und 10 K

| | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung |
|--|-----------------------|-------------------------|
| $\langle E_{kin} \rangle$ (kJ/mol) | 108.08 | 2.98 |
| $\langle E_{pot} \rangle$ (kJ/mol) | -7389.93 | 3.06 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ (kJ/mol) | -7281.85 | 5.28 |
| $\langle H_{enth} \rangle$ (kJ/mol) | -7281.85 | 4.52 |
| $\langle H_{cons} \rangle$ (kJ/mol) | -7284.43 | 0.52 |
| $\langle \eta_{cons} \rangle$ | $9.23 \cdot 10^{-5}$ | - |
| $\langle \beta_T \rangle$ (cm ³ /J) | $0.28 \cdot 10^{-3}$ | - |

NPT-Methode von Martyna *et al.* :

Equilibrationphase= 20000

Produktionphase= 100000

Temperatur= 10 K

Außendruck= 0 bar

Zeitschritt= 0.5 fs

Tabelle 22: NVT-Simulation des Nitrosobenzols in einer Argonmatrix bei einer Boxlänge von 31.92 Å und einer Temperatur von 10 K - Relaxationsphase

| | | Rechen- ergebnisse | Standard- abweichung |
|---------------------------|------------|-----------------------|-------------------------|
| $\langle T_{int} \rangle$ | (K) | 9.89 | 0.20 |
| $\langle P_{int} \rangle$ | (K) | ~ 990 | - |
| $\langle E_{kin} \rangle$ | (kJ/mol) | 106.68 | 2.11 |
| $\langle E_{pot} \rangle$ | (kJ/mol) | -7308.60 | 2.85 |
| $\langle E_{tot} \rangle$ | (kJ/mol) | -7201.91 | 3.72 |

NVT-Methode von Haile *et al.* :

Equilibrationphase= 0

Produktionphase= 40000

Temperatur= 10 K

Boxlänge= 31.92 Å

Zeitschritt= 1 fs

Cutoff-Radius= 15 Å

7.4 NPT-Simulation von Phasenübergängen

Zu den wichtigsten Prozessen in der Natur gehören die isobar-isothermen Phasenübergänge. Ihre Untersuchung ist daher fundamental für das Verständnis vieler biologischer, chemischer und physikalischer Vorgänge. Dieses Unterkapitel beinhaltet eine Diskussion des Schmelz- und Verdampfungsübergangs von reinem, kubisch flächenzentrierten Argon. Außerdem wird in einem weiteren Beispiel eine Simulation der Kristallisation des Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonumgebung vorgestellt. Die Berechnungen an reinem Argon erfolgen an einem System von 864 Atomen bei einem externen Druck von 1 bar. Ausgehend von einer Startkonfiguration mit einer Anfangstemperatur von 10 K wird die Außentemperatur alle 1000 Zeitschritte um 1 K hochgesetzt, solange bis der erwünschte Endzustand bei 130 K und 1 bar erreicht ist. Die Dauer der Produktionsphase beträgt mit einem Zeitschritt von 1 fs insgesamt 300000 fs. Zur Ermittlung der physikalischen Kräfte des Systems wird ein fester Cutoff-Radius von 15 Å gewählt und langreichweitige Korrekturen vernachlässigt. Für die 10 Thermostaten der Nosé-Hoover Ketten erweist sich die Wahl einer Frequenz von $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$ als geeignet. Dadurch läßt sich der Anstieg der instantanen Temperatur kontrollieren und ein zu schneller Übergang vermeiden. Dagegen wird für die Frequenz der 10 Barostaten einen Wert von $2 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$ verwendet. Zu einer Darstellung der zeitlichen Entwicklungen der Temperatur und des Volumens dienen die Abbildungen (29) und (30). Aus der Analyse des Zeitverhaltens der Temperatur läßt sich ersehen, daß die Heizgeschwindigkeit zwischen 0 fs und 90000 fs permanent zunimmt. Anschließend bleibt sie während einer Dauer von 30000 fs auf einem konstanten Wert von etwa $1.49 \cdot 10^{-3} \text{ K/fs}$. Nach einer Zeit von 120000 fs machen sich deutlich größere Auslenkungen der Fluktuationen bemerkbar. In einem Bereich zwischen 95 K und 110 K beginnt die instantane Temperatur zu schwanken und führt eine langwellige Oszillation durch. Nach ungefähr 150000 fs ist ihr Anstieg wieder konstant bis sie bei 130 K den erwünschten Endzustand erreicht. Hieraus läßt sich schließen, daß der Schmelz- und Verdampfungsprozeß der NPT-Simulation im Bereich zwischen 95 K und 110 K ablaufen muß. Die Vermutung wird durch Visualisierung der Konfigurationen und durch Analyse der Radialverteilungsfunktionen bestätigt. Im Vergleich dazu liefert die NPT-Simulation von Nosé *et al.* eine Schmelztemperatur von 105 K unter Atmosphärendruck. Eine Erklärung für die langwellige Oszillation ergibt sich aus der schnellen Heizgeschwindigkeit des ersten Thermostaten. Im Zeitintervall zwischen 90000 fs und 120000 fs wird den Argonatomen des kubisch, flächenzentrierten Gitters eine große Menge an kinetischer Energie zugetragen. Sie bewegen sich um ihre Gitterplätze und bewirken dadurch die Erwärmung des physikalischen Systems. Der Anstieg der Temperatur erfolgt solange bis bei einem Zustand von 110 K eine Abkühlung des physikalischen Systems eintritt. Zu diesem Zeitpunkt ist die kinetische Energie der Argonatome maximal. Sie befinden sich in einem

überhitzten Festzustand und versuchen in die Gasphase überzugehen. Zuvor müssen sie aber die physikalischen Wechselwirkungen überwinden und verbrauchen hierfür ihre kinetische Energie, sodaß in Folge eine Abkühlung des Systems eintritt. Der Thermostat läßt sich durch die Veränderung der Zustandsbedingungen kaum beeinflussen und versucht weiterhin den Endzustand von 130 K einzustellen. Bei näherer Untersuchung der Zeitentwicklung der ersten Barostatenposition kann die Beobachtung bestätigt werden. Es läßt sich nur eine ganz minimale Störung feststellen. Dadurch wird den Argonatomen immer mehr Energie zugeführt bis ihnen das Entweichen in die Gasphase gelingt. Der gesamte Phasenübergang erfolgt in einem Zeitabschnitt von 10 bis 20 ps. Aus der Temperaturdifferenz von 15 K zwischen der maximalen und minimalen Auslenkung der Kurve läßt sich die Latenzwärme abschätzen, welche zur Überwindung der Wechselwirkungen benötigt wird. Ihr Wert liegt bei 0.19 kJ/mol. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß der Betrag der Aufheizgeschwindigkeit von den Massen der Thermostaten abhängt. Bei näherer Betrachtung der Zeitentwicklung des Volumens in der Abbildung (30) kann am Ort des Phasenübergangs im Bereich zwischen 140000 fs und 150000 fs eine Verminderung der Ausdehnungsgeschwindigkeit des Zellvolumens festgestellt werden. Sie verkleinert sich ungefähr um die Hälfte mit einer Änderung von $0.21 \text{ \AA}^3/\text{fs}$. An dieser Stelle ist der Kurvenverlauf der Temperatur gerade an der minimalen Auslenkung der Oszillation. Demnach muß der Phasenübergang zu diesem Zeitpunkt bereits geschehen sein. Aus dem Temperatur-Volumen Diagramm in der Abbildung (31) bestätigt sich, daß die Ausdehnung des Volumens am Ort des Übergangs wie erwartet maximal ansteigt. Im gasförmigen Zustand expandiert es wieder proportional zur Temperatur. Bei einer mittleren Temperatur von 100 K beträgt die Vergrößerung des Zellvolumens 5000 \AA^3 . Aus der Zeitabhängigkeit des Druckverhaltens in der Abbildung (32) ist ersichtlich, daß die Frequenz der Oszillation im Zeitbereich zwischen 90000 fs und 140000 fs ansteigt. Außerdem ist eine größere Auslenkung der Fluktuationen zu beobachten. Dies deutet auf eine Erhöhung der kinetischen Energie und der Schwingungsfrequenz der Argonatom auf ihren Gitterplätzen hin, da der interne Druck über das Virial mit den Kräften des physikalischen Systems gekoppelt ist.

Zu einer genaueren Untersuchung des Schmelz- und Verdampfungsvorgangs wurde eine weitere NPT-Simulation durchgeführt. Als Startgeometrie dient eine Konfiguration mit einer Temperatur bei 80 K und einem Druck von 1 bar. Ausgehend von diesen Zustandsbedingungen wird die externe Temperatur alle 5000 Zeitschritte um 1 K erhöht bis sie einen Wert von 105 K erreicht. Die Dauer der Produktionsphase beträgt 130000 fs mit einem Zeitschritt von 1 fs. Zur Kontrolle der isobar-isothermen Bedingungen wird eine gleiche Anzahl von Thermostaten und Barostaten mit entsprechenden Frequenzen benutzt. Um der Realität möglichst nahe zu kommen, ist die Einführung von langreichweitigen Korrekturen und eines variablen Cutoff-Radius, welcher sich an das Zellvolu-

men anpaßt, erforderlich. Sie werden zu jedem Zeitschritt neu berechnet. Bei der Analyse des Zeitverhaltens der Temperatur in der Abbildung (33) kann zwischen 40000 fs und 70000 fs in Temperaturbereich zwischen 84 K und 89 K eine Verstärkung der Fluktuationen festgestellt werden. Zudem wird bei der Untersuchung der Radialverteilungsfunktionen eine Veränderung der Struktur im Zeitabschnitt zwischen 30 ps und 40 ps beobachtet. Eine Erklärung für diese Erscheinung ergibt sich aus der erhöhten kinetischen Energie der Argon-Atome. Sie oszillieren verstärkt um ihre kubisch flächenzentrierten Positionen und bewirken dadurch das Schmelzen des Gitters. Das gleiche Phänomen ist auch aus der Zeitentwicklung des internen Druckes und des Volumens in den Abbildungen (34) und (35) zu ersehen. Außerdem zeigt sich, daß die Amplituden der Fluktuationen nach 70000 fs deutlich abnehmen und nach 80000 fs wieder erheblich ansteigen. Demnach weisen alle drei Zustandsgrößen das gleiche Erscheinungsbild auf. Bei näherer Betrachtung des Temperatur-Volumen Diagramms in der Abbildung (36) ist eine Verdichtung der Kurvenpunkte bei 85 K und 37500 \AA^3 ersichtlich. Dann folgt eine Expansion des Volumens von ungefähr 500 \AA^3 mit einer Erwärmung von etwa 2 K. Dieser Bereich entspricht eindeutig dem Schmelzübergang von reinem Argon, da die Ausdehnung zu diesem Zeitpunkt maximal ist. Infolgedessen findet der Vorgang bei einer Temperatur von 86 K bis 87 K bei einem Druck von 1 bar statt. Im Vergleich dazu liefert das Experiment eine Schmelztemperatur von 83.78 K bei 1 bar. Bei weiterer Analyse des Kurvenverlaufes macht sich eine erneute Verdichtung bei 38000 \AA^3 und 89 K bemerkbar. Die Ausdehnung des Argons im flüssigen Zustand ist demzufolge geringer. Eine erhebliche Volumenvergrößerung tritt bei einem Zustand von 92 K und 38400 \AA^3 ein. Die Radialverteilungsfunktionen deuten auf einen Übergang im Bereich zwischen 70 ps und 80 ps hin. Unter diesen Zustandsbedingungen beginnt die Flüssigkeit zu verdampfen. Im Experiment hingegen liegt der Siedepunkt bei einer Temperatur von 87.27 K und einem Druck von 1 bar. Die Abweichungen zu den realen, physikalischen Gegebenheiten sind nur minimal. Die Simulation liefert demnach sehr gute Ergebnisse.

Zur Simulation der Kristallisation des Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonumgebung wird bei einem Außendruck von 0 bar das physikalische System auf 130 K aufgeheizt. Im Übergang zwischen Equilibrationsphase und Produktionsphase erfolgt ein akutes Herabsetzen der externen Temperatur auf einen Wert von 10 K. Einen Zeitschritt von 0.5 fs erweist sich für ein gutes Konvergenzverhalten während des gesamten Laufes als geeignet. Zu einer optimalen Erfassung aller Fernkräfte ist die Einführung eines variablen Cutoff-Radius und langreichweitiger Korrekturen erforderlich. Für die 10 Thermostaten der Nosé-Hoover Ketten wird eine Frequenz von $1 \cdot 10^{-3} \text{ fs}^{-1}$ und für die 10 Barostaten einen Wert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$ gewählt. Eine Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Temperatur und des internen Druckes ist in den Abbildun-

gen (37) und (39) gegeben. Zum Vergleich wird in der Abbildung (38) das Temperaturverhalten bei der Kristallisation von reinem Argon unter äußeren Bedingungen von 1 bar dargestellt. In dieser Simulation ist die Abkühlgeschwindigkeit geringer. Die Thermostatenfrequenzen erhalten einen Wert von $1 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$ und die Barostatenfrequenzen $2 \cdot 10^{-4} \text{ fs}^{-1}$. Durch Analyse der Zeitentwicklung der Temperatur in der Abbildung (37) kann eine Änderung der Abkühlungsrate bei Zeitschritt 20000 festgestellt werden. Im Vergleich dazu läßt sich dieses Phänomen in der Simulation von reinem Argon in der Abbildung (38) nicht beobachten. Eine Erklärung für diesen Effekt ergibt sich aus der extrem schnellen Abkühlung des physikalischen Systems. Aus der Untersuchung der zeitlichen Entwicklung des internen Druckes läßt sich ersehen, daß ein Latenzverhalten zwischen der kinetischen Energie der Teilchen und ihren potentiellen Wechselwirkungen besteht. Bei der Abschreckung des Systems kann sich ein geeignetes Kräfteverhältnis nicht schnell genug einstellen, und der interne Druck wandert in den negativen Bereich. Dadurch wird der erste Barostat der Nosé-Hoover Kette stark beschleunigt und bewirkt eine extrem schnelle Kontraktion des Zellvolumens (s. Abb. 40). Aus dem Temperatur-Volumen Diagramm in der Abbildung (41) ist ersichtlich, daß sich im Bereich zwischen 70 K und 90 K das Volumen um 12500 Å^3 verringert. Durch die Abschreckung wird das gasförmigen Argon in einen unterkühlten Flüssigkeitszustand getrieben. Aus der Bestimmung der mittleren freien Weglängen zeigt sich, daß die Diffusionsgeschwindigkeit der Teilchen in diesem Zustand konstant ist. Der Diffusionskoeffizient liegt bei einem Wert von $2.5 \text{ Å}^2/\text{ps}$. Durch die Kontraktion des Volumens wird eine große Menge an potentieller Energie als Wärme freigegeben, die eine Verlangsamung der Abkühlgeschwindigkeit bewirkt. Der Betrag liegt bei 1500 kJ/mol im Bereich zwischen dem 0 und 20000 Zeitschritt. Anschließend beginnt das System in den Festzustand überzugehen. Durch Visualisierung der Konfigurationen ist eindeutig zu ersehen, daß das Nitrosobenzolmolekül in der Matrix festgehalten wird. An diesem Punkt läßt sich im Temperatur-Volumen Diagramm eine Erhöhung der Abkühlungsgeschwindigkeit und Abnahme der Kompressionsgeschwindigkeit erkennen. Die Übergangsbedingungen liegen bei einer Temperatur von 70 K und einem Zellvolumen von 40000 Å^3 . Durch Analyse des Temperaturverlaufes in der Simulation von reinem Argon in der Abbildung (38) zeigt sich, daß die Abkühlungsgeschwindigkeit während der gesamten Simulationsdauer kontinuierlich zunimmt. Ein akuter Übergang der unterkühlten Flüssigkeit in den Festzustand ist in diesem Falle nicht erkennbar. Das Temperatur-Volumen Diagramm in der Abbildung (42) bestätigt diese Feststellung. Aus der Abnahme der Fluktuationen wird jedoch deutlich, daß sich das physikalische System am Ende der Simulation in einem festen Zustand befindet.

Die Frage in welchem Ausmaß und nach welcher Zeitdauer das Nitrosobenzolmolekül eine partielle Kristallisation in seiner Umgebung induziert, ist für weitere Untersuchungen von Interesse. Aus der experimentellen Erfahrung ist

bekannt, daß Verunreinigungen in den meisten Fällen zur Aufhebung von metastabilen Zustände führen. Außerdem sind neue Erkenntnisse über die Kristallkeimbildung zu erwarten. In den NPT-Simulationen von Nosé an Systemen von reinem Argon tritt unter Atmosphärendruck eine partielle Kristallisation schon nach 20000 fs ein. Dieser Aspekt öffnet zusätzliche Perspektiven zur Untersuchung der Einbaulagen des Nitrosobenzolmoleküls in einem kubisch flächenzentrierten Argongitter. In der Abbildung (43) wird eine Konfiguration des Nitrosobenzolmoleküls in einer Argonumgebung unter Vakuumbedingungen gezeigt. Aus den vorgestellten Beispielen läßt sich ersehen, daß das kombinierte NPT-Verfahren von Martyna *et al.* eine leistungsfähige Simulationsmethode zur Untersuchung von Phasenübergängen darstellt. Auch unter extremsten Bedingungen wird nach kurzer Zeit die Konstanz des Temperatur- und Druckmittelwertes im physikalischen System garantiert. Durch Veränderung der Barostatenmassen- und Thermostatenmassen kann der Ablauf des Phasenübergangs effizient kontrolliert werden.

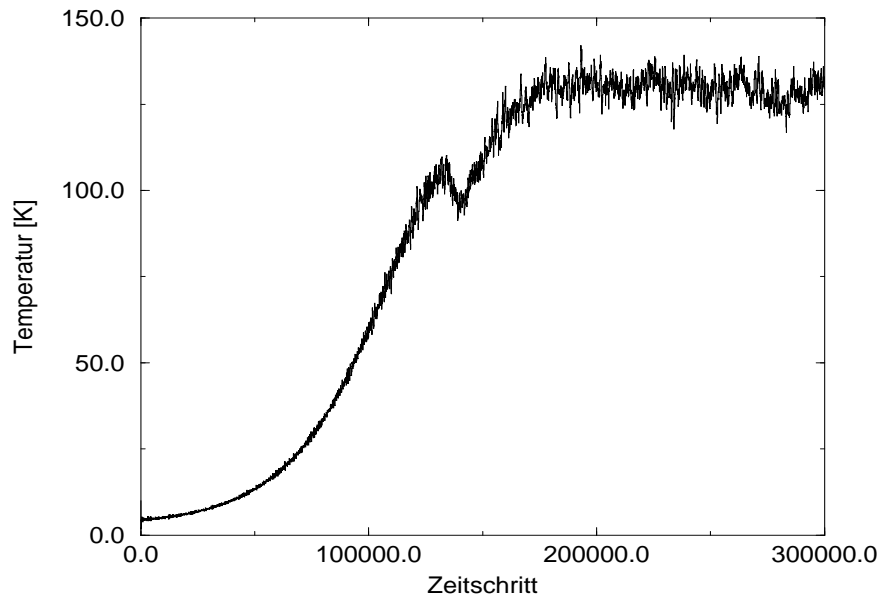


Abbildung 29: Temperaturverhalten bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

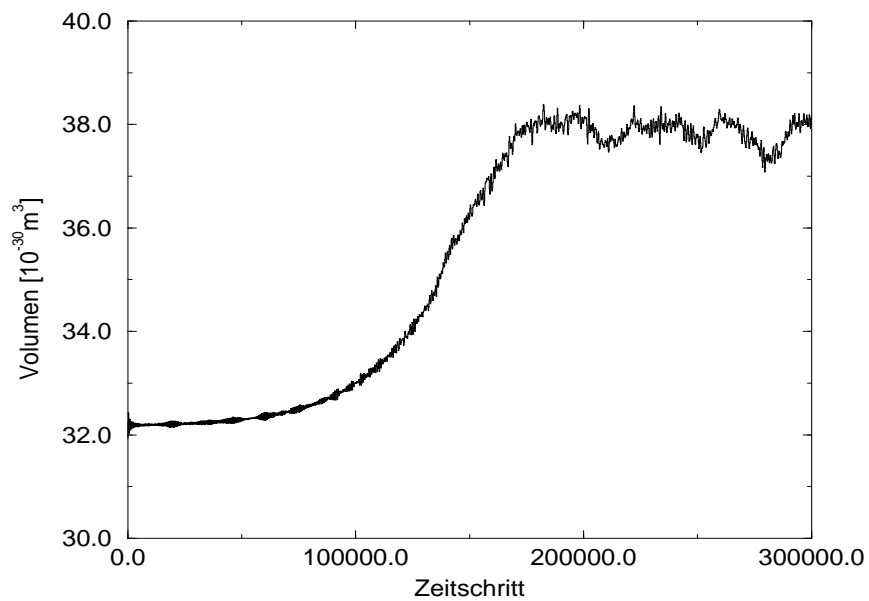


Abbildung 30: Volumenänderung bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

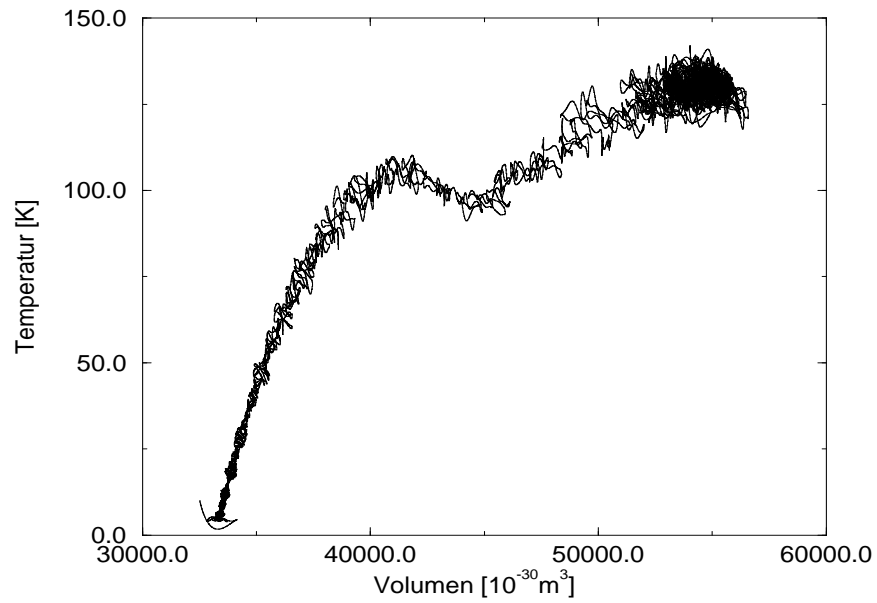


Abbildung 31: Temperatur-Volumen Diagramm aus der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

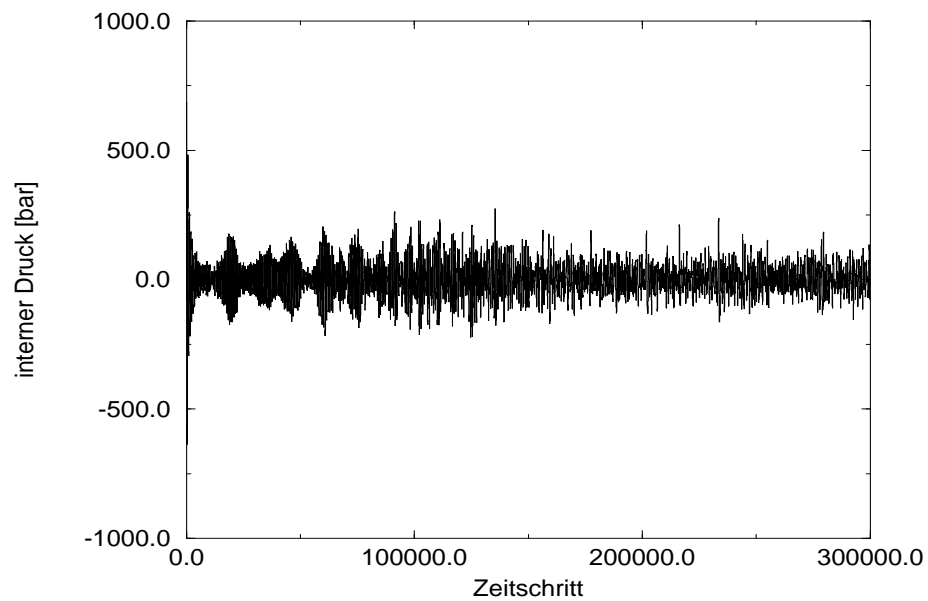


Abbildung 32: Druckverhalten bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

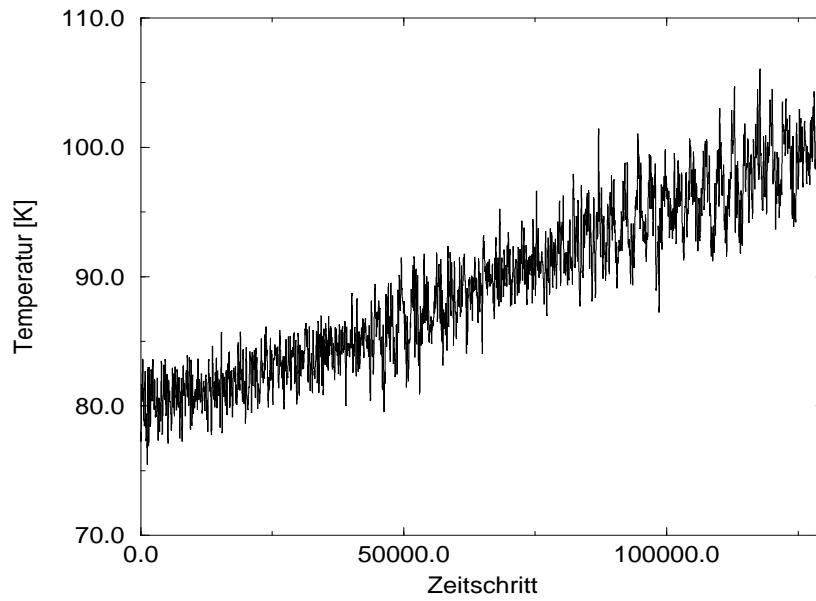


Abbildung 33: Temperaturverhalten bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

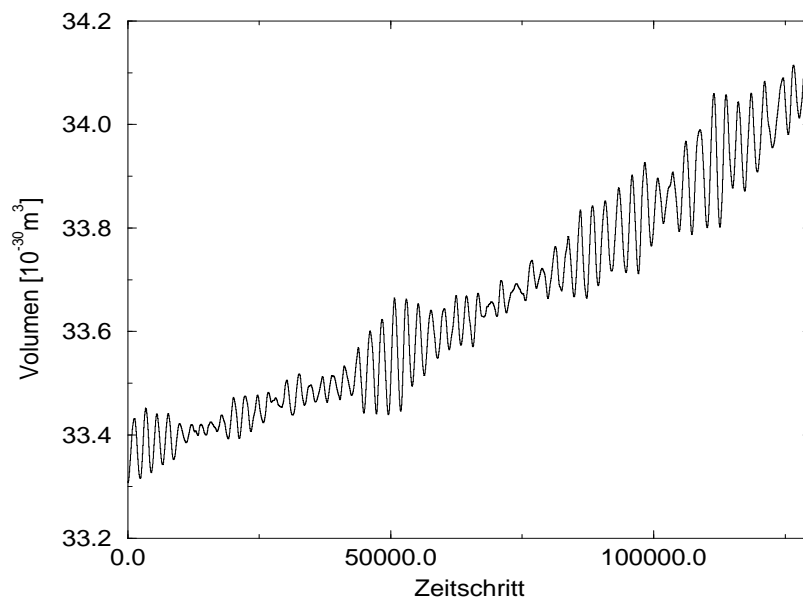


Abbildung 34: Volumenänderung bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

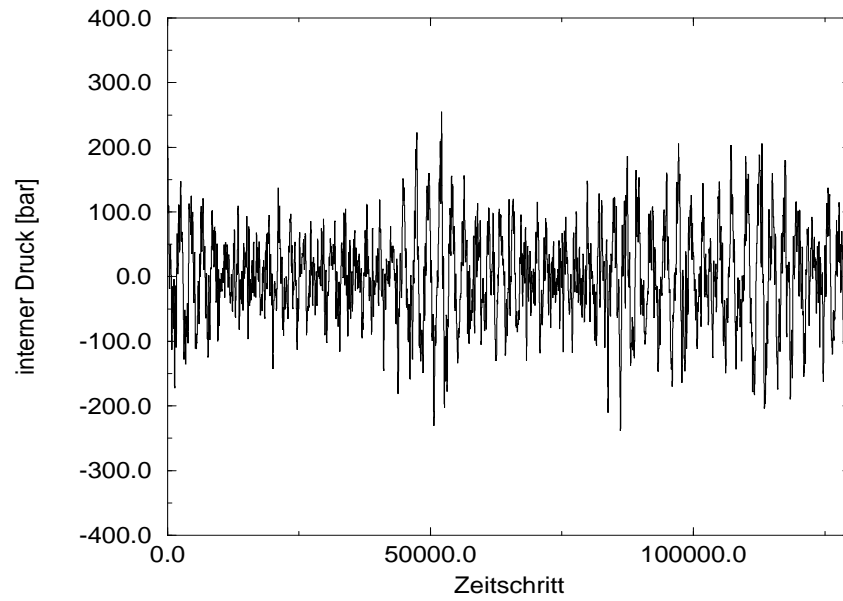


Abbildung 35: Druckverhalten bei der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

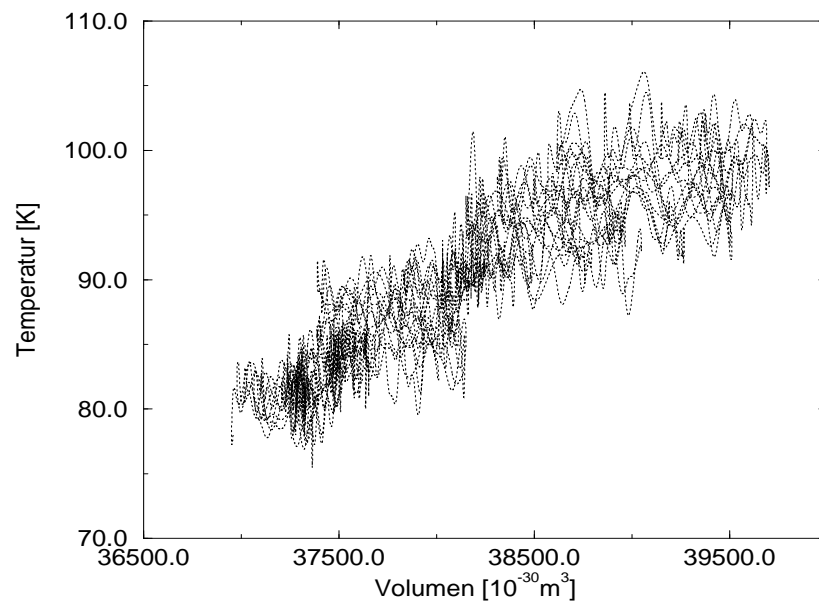


Abbildung 36: Temperatur-Volumen Diagramm aus der NPT-Simulation des Phasenübergangs von reinem Argon unter einem Außendruck von 1 bar

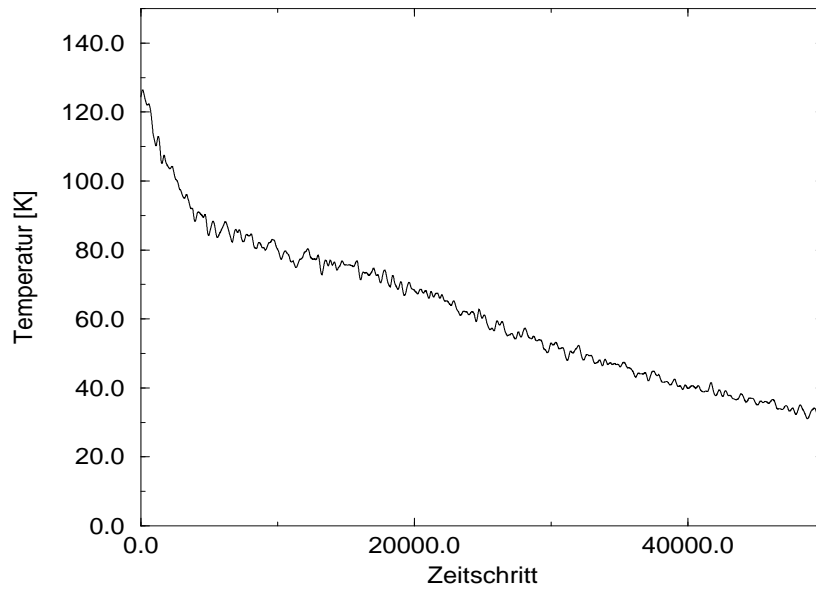


Abbildung 37: Temperaturverhalten bei der Kristallisation des Nitrosobenzols in einer Argonumgebung bei einem Außendruck von 0 bar

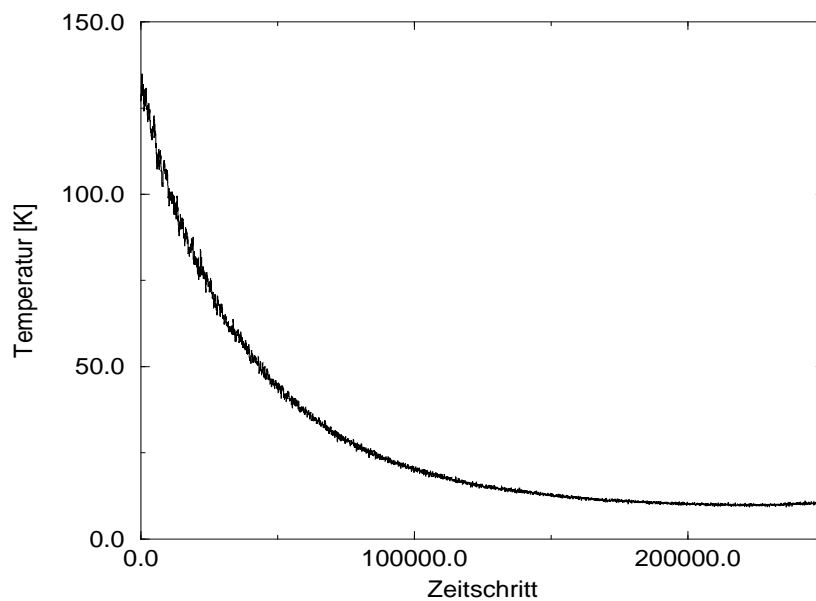


Abbildung 38: Temperaturverhalten bei der Kristallisation von reinem Argon bei einem Außendruck von 1 bar

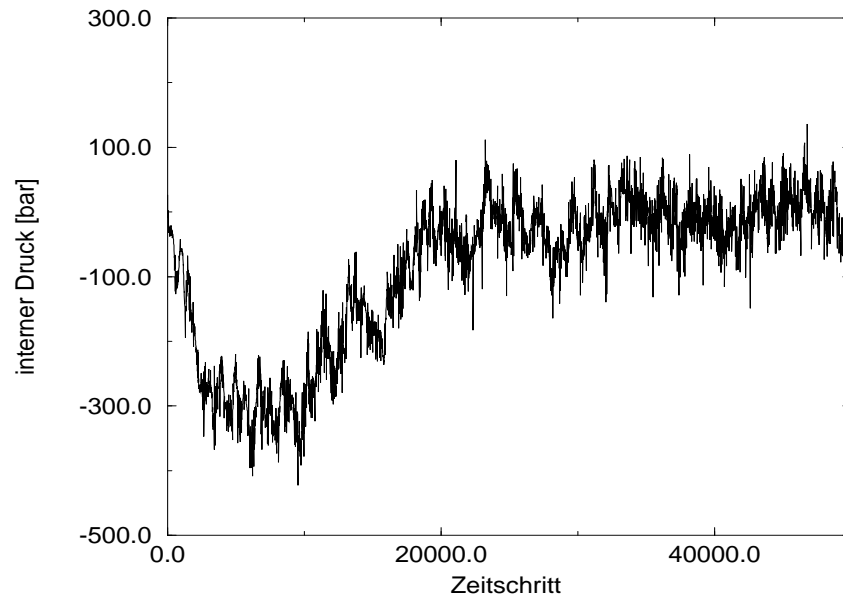


Abbildung 39: Druckverhalten bei der Kristallisation des Nitrosobenzols in einer Argonumgebung bei einem Außendruck von 0 bar

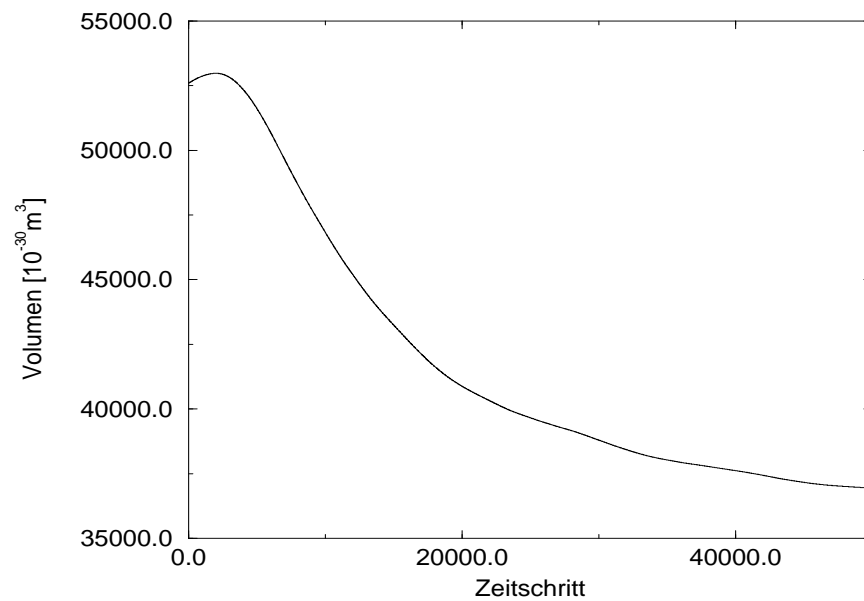


Abbildung 40: Volumenänderung bei der Kristallisation des Nitrosobenzols in einer Argonumgebung bei einem Außendruck von 0 bar

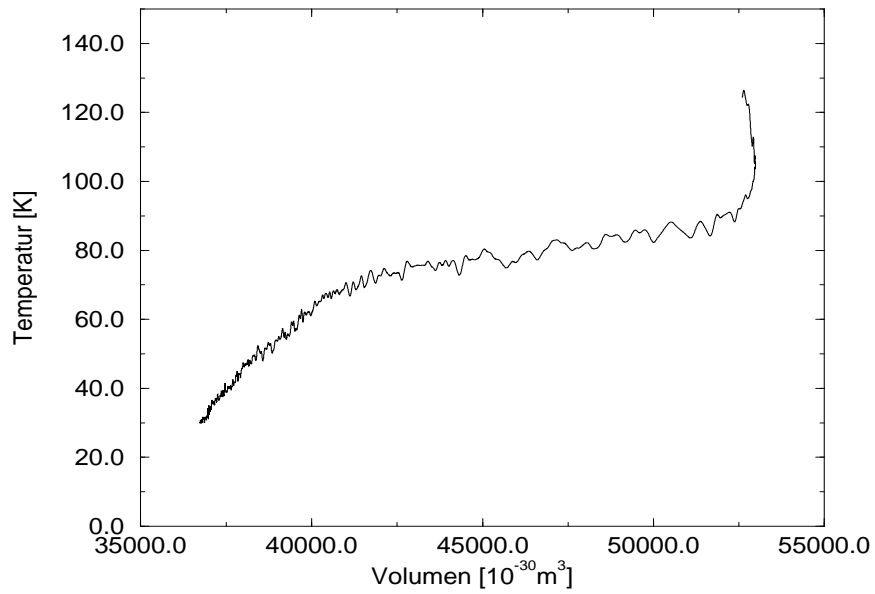


Abbildung 41: Temperatur-Volumen Diagramm bei der Kristallisation des Nitrosobenzols in einer Argonumgebung bei einem Außendruck von 0 bar

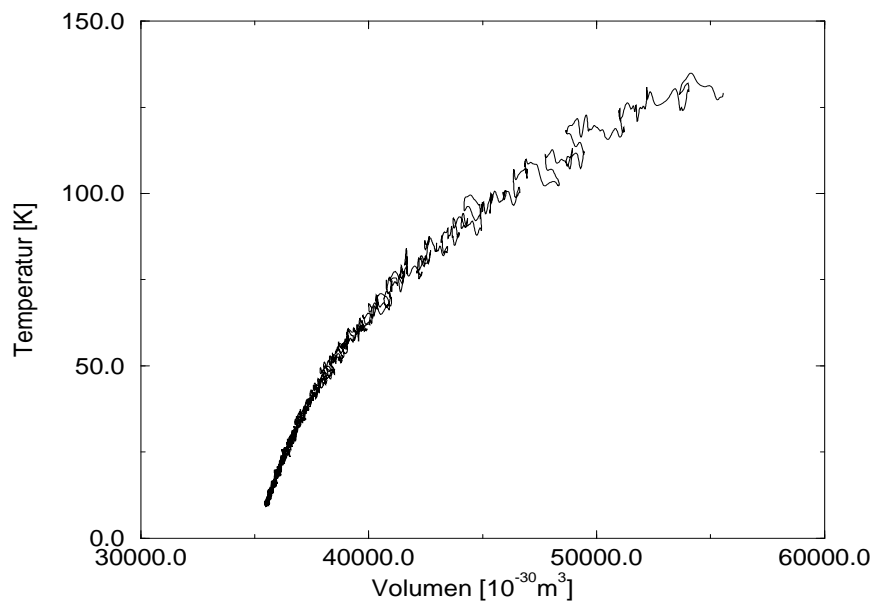
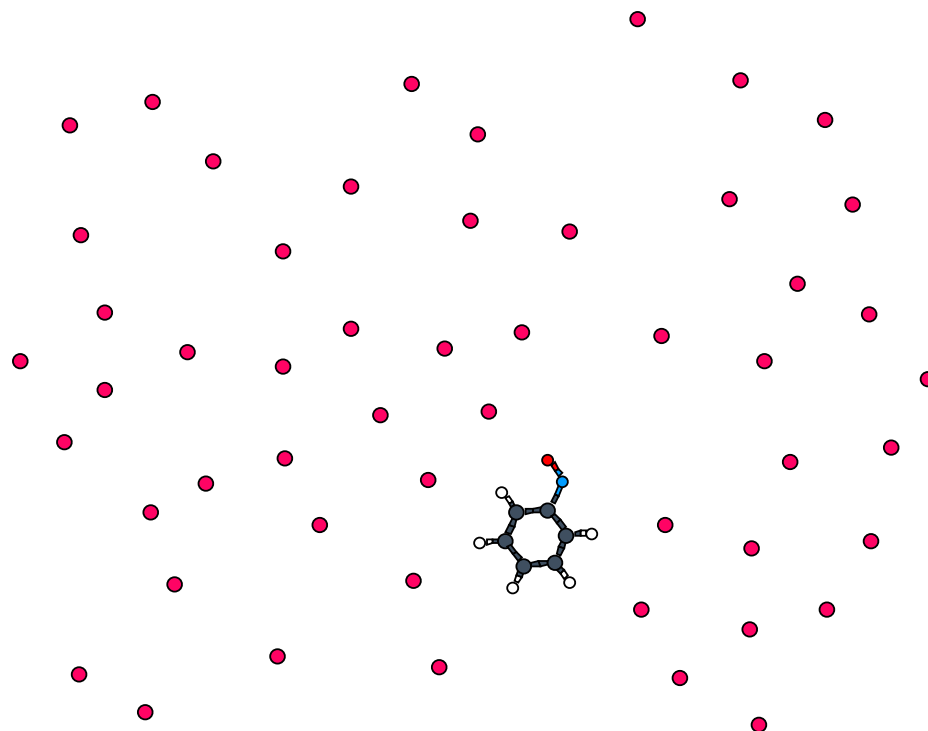


Abbildung 42: Temperatur-Volumen Diagramm bei der Kristallisation von reinem Argon bei einem Außendruck von 0 bar

Abbildung 43: Einbaulage des Nitrosobenzolmoleküls in festem Argon bei einem Außendruck von 0 bar



8 Zusammenfassung

Zum Abschluß dieser Arbeit wird eine Zusammenfassung aller Ergebnisse vorgestellt und eine Perspektive für zukünftige Anwendungen gegeben.

Aus dem ersten Kapitel ist ersichtlich, daß das kombinierte NPT-Verfahren von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten die neueste Entwicklung der *Extended-system* Methoden darstellt. Die Verteilungsfunktion bestätigt, daß die Bewegungsgleichungen die Gesetzmäßigkeiten eines exakten NPT-Ensembles erfüllen. Sie beinhaltet darüberhinaus wichtige Informationen über das statistische Verhalten der unabhängigen Systemvariablen. Unter anderem ist zu ersehen, daß die gesamten Barostaten- und Thermostatengeschwindigkeiten einer Gaußverteilung gehorchen. Durch Integration über die gesamten Freiheitsgrade der Nosé-Hoover Ketten ergibt sich die Verteilungsfunktion des isobar-isothermen Ensembles. Das Ergebnis macht deutlich, daß sich die Dynamik der angekoppelten Untersysteme, bis auf den ersten Barostaten und Thermostaten, völlig unabhängig vom physikalischen System verhält. Die Barostaten- und Thermostatenpositionen mit Ausnahme der ersten Barostatenposition, welche direkt mit dem Volumen verknüpft ist, weisen nach den Voraussagen der Theorie keine definierte Verteilung auf. Dies wird auch in den Simulationen beobachtet. Die unabhängige Dynamik ermöglicht eine Weiterentwicklung ihrer Bewegungsgleichungen, ohne die Gesetzmäßigkeiten des NPT-Ensembles zu verletzen. Die Verflechtung der Nosé-Hoover Ketten stellt eine effizientere Kontrolle der Temperatur und des Volumens in Aussicht. Dadurch wird die Verwendung größerer Zeitschritte in Simulationen mit Zwangsbedingungen ermöglicht.

Die numerische Lösung der Bewegungsgleichungen von Martyna *et al.* erfolgt mit Hilfe eines spezifischen Integrationsalgorithmus, der sich über eine Trotter-Faktorisierung des Evolutionsoperators ableiten läßt. Dieser treibt den Ausgangszustand zum Zeitpunkt t in den Endzustand zum Zeitpunkt $t + \Delta t$. Aufgrund der Struktur der isobar-isothermen Bewegungsgleichungen ist eine Integration mit Hilfe des verwandten Velocity-Verlet Verfahrens nicht möglich. Die Bestimmung der Thermostaten-, Barostaten- und Teilchengeschwindigkeiten erfolgt jedoch gleichermaßen über einen Iterationsprozeß. Zur Einführung von Zwangsbedingungen wird der RATTLE-Algorithmus verwendet. Ihre Kopplung über die erste Barostatengeschwindigkeit erfordert eine Überlagerung der beiden Iterationsverfahren. Dabei ist das Zusammenwirken der beiden Prozesse für das Konvergenzverhalten des Gesamtverfahrens ausschlaggebend. Eine optimale Implementierung ist daher von Bedeutung. Die Bewegungsgleichungen der Nosé-Hoover Ketten können aufgrund ihrer unabhängigen Dynamik mit Hilfe des Velocity-Verlet Verfahrens separat integriert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden NPT- und NVT-Simulationen an Systemen von C₆₀-Fullerenen, reinen Edelgasen und am Beispiel des Nitrosobenzols in festem Argon vorgestellt. Aus den Simulationen der C₆₀-Fullerene zeigt sich,

daß die Programmierung der Bewegungsgleichungen des kombinierten NPT-Verfahrens einen entscheidenden Einfluß auf das dynamische Verhalten wichtiger Systemvariablen besitzt. Die Gegenüberstellung zweier im Prinzip gleichberechtigter Implementierungsvarianten macht dies deutlich. Die Simulationen mit gleichen Ausgangsbedingungen und gleichen Parametern befolgen unterschiedliche Trajektorien im Phasenraum. Während die Implementierungsvariante 1 ein regelmäßiges Verhalten in den Schwankungen aller Systemvariablen aufweist, machen sich bei der Implementierungsvariante 2 nach einer bestimmten Integrationsdauer stärkere Fluktuationen der Erhaltungsgröße und des Volumens bemerkbar. Die Ursache ist in den physikalischen Wechselwirkungen der Moleküle zu suchen, da die potentielle Energie ein identisches Fluktuationsverhalten aufweist. Eine Erklärung für diesen Artefakt ergibt sich aus den unterschiedlichen numerischen Eigenschaften der beiden Iterationsverfahren und wird durch Akkumulation von Integrationsfehlern hervorgerufen. Ein eindeutige Entscheidung über die beste Implementierung kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht getroffen werden. Hierfür sind noch weitere Untersuchungen erforderlich. Diesbezüglich bietet sich insbesondere eine Analyse des Konvergenzverhaltens in Abhängigkeit des Zeitschrittes und der Massen der Nosé-Hoover Ketten an.

Eine Gegenüberstellung der kombinierten NPT-Methode von Martyna *et al.* mit dem NPT-Verfahren von Evans *et al.* erfolgt mit Hilfe von Berechnungen an Systemen von reinem Argon und reinem Krypton. Die beiden Simulationsverfahren liefern Ergebnisse in guter Übereinstimmung. Die geringen Abweichungen in der potentielle Energie und im Volumen lassen sich durch die unterschiedlichen Bewegungsgleichungen erklären. Einen weiteren Grund ergibt sich aus der numerischen Integration, die für den Fall des Verfahrens von Evans *et al.* mit einem Prädiktor-Korrektor Algorithmus durchgeführt wird. Durch den Vergleich wird deutlich, daß die kombinierte NPT-Methode von Martyna *et al.* wesentliche Vorteile aufweist. Ihre Bewegungsgleichungen garantieren auf natürliche Weise die Einhaltung der isobar-isothermen Zustandsbedingungen. Dagegen muß im Verfahren von Evans *et al.* der erwünschte Druck- und Temperaturmittelwert während der Simulation fortlaufend nachjustiert werden. Die Berechnung thermodynamischer Größen, wie zum Beispiel die isotherme Kompressibilität oder die isobare Wärmekapazität, wird dadurch ausgeschlossen. Außerdem weist die Einstellung des Druckmittelwertes oftmals Schwierigkeiten auf, wie für den Fall der C₆₀-Fullerene gezeigt wird.

Um eine Grundbasis für die NPT-Simulationen zu schaffen, werden im Rahmen dieser Arbeit Berechnungen im NVT-Ensemble am Beispiel des Nitrosobenzols in einer kubisch flächenzentrierten Argonmatrix durchgeführt. Zur Erzeugung der Einbaulagen dient hierbei die Methode von Molnár *et al.*, welche aus einer stochastischen und klassisch molekulardynamischen Simulationsphase besteht. Mit ihrer Hilfe lassen sich wichtige Erkenntnisse für die Spektroskopie des Nitrosobenzols gewinnen. Es zeigt sich, daß das Molekül die Einbaulagen mit 4

ersetzten Argonatomen deutlich bevorzugt. Sie überwiegen mit einer relativen Häufigkeit von 94 %. Dagegen treten Einbaulagen mit 3 und 5 ersetzten Argonatomen nur recht selten auf. Ihr statistischer Anteil liegt bei 5 % bzw. bei 1 %. Zudem ist ersichtlich, daß in der Gruppe der 4 ersetzten Argonatomie die Einbettung des Moleküls in der 111-Schicht gegenüber der 100-Schicht energetisch begünstigt ist. Die Konfigurationen in der 111-Ebene überwiegen mit einer relativen Häufigkeit von 67 % im Vergleich zu den Konfigurationen in der 100-Ebene, die nur mit einem Anteil von 26 % vorkommen. Hieraus läßt sich schließen, daß offensichtlich die Einbaulagen mit 4 ersetzten Argonatomen in der hexagonale 111-Schicht den Idealzustand darstellen.

Aus den Simulationen im NVT-Ensemble wird jedoch deutlich, daß eine absolute Relaxation der Einbaulagen unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Durch die Festhaltung des Zellvolumens werden Spannungen im physikalischen System erzeugt, die sich insbesondere durch einen erhöhten internen Druck bemerkbar machen. Da die Experimente in der Lochbrennspektroskopie im Hochvakuum durchgeführt werden, bietet die Simulation im isobar-isothermen Ensemble wesentliche Vorteile. Die Berechnungen am Beispiel des Nitrosobenzols in einer Argonmatrix zeigen, daß die kombinierte NPT-Methode von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten die Simulation in niedrigen Druckbereichen ermöglicht. Aus den erhaltenen Ergebnissen lassen sich neue Erkenntnisse über die Einbaulagen des Nitrosobenzols gewinnen. Zur Untersuchung dient die die Konfiguration in der 111-Ebene mit 4 ersetzten Argonatomen, die einen statistischen Anteil von 67 % aufweist. Die Simulation bei einem Außendruck von 0 bar und einer Außentemperatur von 10 K zeigt, daß sich das Zellvolumen des physikalischen Systems um einen Betrag von 938.21 \AA^3 ausdehnt. Durch einen Vergleich der beiden Einbaulagen im NVT-Ensemble und NPT-Ensemble kann eine Vergrößerung der interatomaren Abstände von 0.1 \AA - 0.2 \AA zwischen den Atomen des Nitrosobenzolmoleküls und den umgebenden Argonatomen festgestellt werden. Durch die Freigabe des Volumens der MD-Zelle wird zwischen den beiden Konfigurationen eine Absenkung der potentiellen Energie von 81.33 kJ/mol beobachtet, die eine Druckerniedrigung von 990 bar hervorruft. Das Ausmaß der Energieverschiebung ist von der Art der Einbaulage abhängig. In der 111-Ebene ist eine größere Auswirkung als in der 100-Ebene zu erwarten, da die Argonatomie in Bezug auf das Nitrosobenzolmolekül einen geringeren Abstand aufweisen. Die energetischen Abweichungen zwischen den Konfigurationen im NVT-Ensemble sind im Vergleich zu den Energieverschiebungen beim Übergang in das NPT-Ensemble gering. Eine eingehende Untersuchung der Einbaulagen bezüglich der Energieunterschiede unter isobar-isothermen Bedingungen ist daher von Interesse.

Die Simulation der Kristallisation des Nitrosobenzols in einer Argonumgebung bietet eine neue Möglichkeit die Einbaulagen zu erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß dies prinzipiell möglich ist. Aus der Simulation des Abschreckvorgangs bei einem Außendruck von 0 bar wird deutlich, daß das

kombinierte NPT-Verfahren von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten auch unter extremen Bedingungen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem physikalischen System und seiner Umgebung bewirkt. Die Einhaltung der isobar-isothermen Zustandsbedingungen wird auch in diesem Falle innerhalb kürzester Zeit gewährleistet. Durch die akute Herabsetzung der Außentemperatur von 130 K auf 10 K wird eine schnelle Abkühlung des physikalischen Systems erreicht. Das System geht hierbei vom gasförmigen Zustand in eine unterkühlte Flüssigkeit über. Bei einer Temperatur von 70 K findet der Übergang des flüssigen Zustandes in den amorphen Festzustand statt. Er wird durch eine Änderung der Abkühlungsgeschwindigkeit charakterisiert. Zur Beantwortung der Frage nach welcher Zeitdauer in Abhängigkeit von der Abkühlungsrate eine partielle Kristallisation eintritt, sind weitere Untersuchungen von Interesse. Aus der experimentellen Erfahrung ist bekannt, daß die Anwesenheit von Verunreinigungen die Aufhebung von metastabilen Zuständen induziert. Durch die Simulationen der Phasenübergänge von reinem Argon wird die ganze Leistungsfähigkeit der kombinierten NPT-Methode zum Ausdruck gebracht. Die Berechnungen liefern einen Schmelzpunkt von 86 K und einen Siedepunkt von 92 K bei einem Außendruck von 1 bar. Dabei erfolgt die Erfassung der Fernkräfte durch Ermittlung des variablen Cutoff-Radius und der langreichweitigen Korrekturen zu jedem Zeitschritt. Eine korrekte Wiedergabe der langreichweitigen Wechselwirkungen ist für die Simulation von Phasenübergängen von zentraler Bedeutung. Zum Vergleich liegen die experimentellen Werte bei 83.78 K bzw. 87.27 K bei 1 bar. In den NPT-Simulationen von Nosé mit reinem Argon kann dagegen unter Atmosphärendruck einen Übergang erst bei einer Temperatur von 105 K festgestellt werden. Die Simulationen dieser Arbeit zeigen, daß die kombinierte NPT-Methode von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten eine effiziente Möglichkeit zur Lösung verschiedenartiger Problemstellungen darstellt. Sie bietet alle Voraussetzungen für eine breite Anwendung auf dem Gebiet der Molekulardynamik.

9 Anhang

9.1 Die Zeitabhängigkeit des Phasenraumvolumens

Nach dem Satz von Liouville bleibt das Phasenraumvolumen für Systeme, deren Dynamik den kanonischen Gleichungen des Hamilton-Formalismus gehorchen, bei der Bewegung zeitlich konstant. Dies bedeutet, wenn zu einem definierten Zeitpunkt $t(0)$ sich die Gesamtheit der Phasenpunkte $\pi(p^0, q^0)$ in irgend einem Gebiet G_0 des Phasenraums befinden und wenn sie zur Zeit t das Gebiet G_t ausfüllen, dann bleiben die zugehörigen Phasenvolumina bei der Evolution der Zustände konstant

$$\int_{G_0} dp^0 dq^0 = \int_{G_t} dp dq \quad . \quad (213)$$

Hieraus folgt für infinitesimal kleine Elemente des Phasenraums :

$$dp^0 dq^0 = dp dq \quad . \quad (214)$$

Anschaulich kann man sich die Bewegung der Phasenpunkte π durch den Phasenraum wie eine inkompressible Flüssigkeit mit zugehöriger Flußgleichung vorstellen. Um den Liouvillschen Satz zu beweisen wird das Integral auf der rechten Seite so umgeformt, daß die ursprünglichen Integrationsvariablen q, p durch q^0, p^0 ersetzt werden. Hieraus ergibt sich dann :

$$\int_{G_0} dp^0 dq^0 = \int_{G_t} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} dp dq \quad (215)$$

mit

$$J(t) = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} \quad . \quad (216)$$

Dabei ist die Jacobi-Determinante $J(t)$ eine Transformationsvorschrift, mit deren Hilfe die Variablen (p, q) in die Variablen (p^0, q^0) abgebildet werden können. Für den Fall, daß die Dynamik der Systemzustände den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen gehorchen, nimmt die Funktionaldeterminante den Wert eins an

$$J(t) = \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} = 1 \quad . \quad (217)$$

Diese Gleichung kann ohne weiteres durch Ableitung der Jacobi-Determinante $J(t)$ nach der Zeit bewiesen werden und ist gleichbedeutend mit der Aussage, daß das Phasenraumvolumen zeitlich invariant ist. Es gilt demzufolge für die Hamiltonschen Gleichungen :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial(p, q)}{\partial(p^0, q^0)} = 0 \quad . \quad (218)$$

Im Gegensatz dazu ist das Phasenraumvolumen der Gesamtheit von Systemzuständen, welche durch die Nosé-Hoover Gleichungen entwickelt werden zeitabhängig d.h. die Jacobi-Determinante ist nun Funktion der Zeit :

$$J(t) = \frac{\partial (\{r_i(t)\}, \{p_i(t)\}, \xi(t), p_\xi(t), V(t), p_\epsilon(t))}{\partial (\{r_i(0)\}, \{p_i(0)\}, \xi(0), p_\xi(0), V(0), p_\epsilon(0))} = \det \frac{\partial x_i}{\partial x_k} . \quad (219)$$

und kann entsprechend abgeleitet werden. Hierbei stehen die Variablen x_i und x_k für die Gesamtheit der unabhängigen Variablen des Systems und es folgt dann :

$$\frac{dJ}{dt} = \sum_{i,k} \frac{dJ}{dn_{ik}} \dot{n}_{ik} = \sum_{i,k} J_{ik} n_{ik} . \quad (220)$$

Dabei ist J_{ik} die Unterdeterminante zum Element n_{ik} . Es folgt aus der zeitlichen Differentiation von n_{ik} :

$$\dot{n}_{ik} = \frac{d}{dt} \frac{\partial x_i}{\partial x_k} = \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_k} = \sum_l \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} \frac{\partial x_l}{\partial x_k} = \sum_l n_{lk} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} . \quad (221)$$

Man erhält schließlich die Differentialgleichung, welche die zeitliche Veränderung des Phasenraumvolumens beschreibt :

$$\frac{dJ}{dt} = \sum_{i,j,k} J_{ik} n_{lk} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = J \sum_i \delta_{il} \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = J \sum_i \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_i} \quad (222)$$

mit

$$\sum_k J_{ik} n_{lk} = J \delta_{il} . \quad (223)$$

9.2 Integrationsgleichungen der kombinierten NPT-Methode von Martyna *et al.* und der Nosé-Hoover Ketten

Integrationsgleichungen der Teilchenpositionen :

$$r_i(t + \Delta t) = e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]} \left\{ r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - \left(2 + \frac{d}{N_f} \right) v_i(t)v_{\epsilon_1}(t) - v_i(t)v_{\xi_1}(t) \right] \frac{\Delta t^2}{2} \right\} \quad (224)$$

Integrationsgleichungen der Teilchengeschwindigkeiten :

$$v_i(t + \Delta t) = e^{[\epsilon_1(t+\Delta t) - \epsilon_1(t)]} \left\{ v_i(t) + \left[\frac{F_i(t)}{m_i} - v_i(t)v_{\xi_1}(t) - \left(2 + \frac{d}{N_f} \right) v_i(t)v_{\epsilon_1}(t) \right] \frac{\Delta t}{2} \right\} + \left[\frac{F_i(t + \Delta t)}{m_i} - v_i(t + \Delta t)v_{\xi_1}(t + \Delta t) - \left(2 + \frac{d}{N_f} \right) v_i(t + \Delta t)v_{\epsilon_1}(t + \Delta t) \right] \frac{\Delta t}{2} \quad (225)$$

Integrationsgleichungen der Thermostatenpositionen der Nosé-Hoover Kette :

$$\xi_h(t + \Delta t) = \xi_h(t) + v_{\xi_h}(t)\Delta t + a_{\xi_h}(t) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (226)$$

Integrationsgleichungen der Thermostatengeschwindigkeiten der Nosé-Hoover Kette :

$$v_{\xi_h}(t + \Delta t) = v_{\xi_h}(t) + [a_{\xi_h}(t) + a_{\xi_h}(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2} \quad (227)$$

Integrationsgleichungen der Barostatenpositionen der Nosé-Hoover Kette :

$$\epsilon_j(t + \Delta t) = \epsilon_j(t) + v_{\epsilon_j}(t)\Delta t + a_{\epsilon_j}(t) \frac{\Delta t^2}{2} \quad (228)$$

Integrationsgleichungen der Barostatengeschwindigkeiten der Nosé-Hoover Kette :

$$v_{\epsilon_j}(t + \Delta t) = v_{\epsilon_j}(t) + [a_{\epsilon_j}(t) + a_{\epsilon_j}(t + \Delta t)] \frac{\Delta t}{2} \quad (229)$$

Beschleunigung des $j = 1$ Barostaten :

$$a_{\epsilon_1} = \frac{F_{\epsilon_1}}{W_1} - v_{\epsilon_1} v_{\xi_1} - v_{\epsilon_1} v_{\epsilon_2} \quad (230)$$

mit :

$$F_{\epsilon_1} = dV (P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 \quad (231)$$

Beschleunigung des $j \leq 2$ bis $j \leq R - 1$ Barostaten :

$$a_{\epsilon_j} = \frac{1}{W_j} \left[W_{j-1} v_{\epsilon_{j-1}}^2 - kT \right] - v_{\epsilon_j} v_{\epsilon_{j+1}} \quad (232)$$

Beschleunigung des R-ten Barostaten :

$$a_{\epsilon_R} = \frac{1}{W_R} \left[W_{R-1} v_{\epsilon_{R-1}}^2 - kT \right] \quad (233)$$

Beschleunigung des $h = 1$ Thermostaten :

$$a_{\xi_1} = \frac{1}{Q_1} \left[\sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + W_1 v_{\epsilon_1}^2 - (N_f + 1) kT \right] - v_{\xi_1} v_{\xi_2} \quad (234)$$

Beschleunigung des $h \leq 2$ bis $h \leq M - 1$ Thermostaten :

$$a_{\xi_h} = \frac{1}{Q_h} \left[Q_{h-1} v_{\xi_{h-1}}^2 - kT \right] - v_{\xi_h} v_{\xi_{h+1}} \quad (235)$$

Beschleunigung des M-ten Thermostaten :

$$a_{\xi_M} = \frac{1}{Q_M} \left[Q_{M-1} v_{\xi_{M-1}}^2 - kT \right] \quad (236)$$

9.3 Ergebnisse aus der stochastischen Simulationsphase

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 1

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1 | 4 | -28.13 |
| 10 | 4 | -28.54 |
| 12 | 4 | -28.53 |
| 59 | 4 | -28.66 |
| 65 | 4 | -27.60 |
| 3 | 4 | -28.50 |
| 4 | 4 | -28.64 |
| 38 | 4 | -28.56 |
| 149 | 4 | -27.95 |
| 7 | 4 | -27.44 |
| 23 | 4 | -28.03 |
| 61 | 4 | -28.48 |
| 132 | 4 | -28.48 |
| 135 | 4 | -27.42 |
| 39 | 4 | -28.64 |
| 67 | 4 | -28.43 |
| 68 | 4 | -28.25 |
| 171 | 4 | -28.62 |
| 14 | 4 | -28.54 |
| 34 | 4 | -27.60 |
| 87 | 4 | -28.65 |
| 141 | 4 | -28.45 |
| 161 | 4 | -28.44 |
| 16 | 4 | -28.48 |
| 26 | 4 | -28.33 |
| 128 | 4 | -28.64 |
| 19 | 4 | -28.55 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 1

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 79 | 4 | -28.61 |
| 84 | 4 | -28.57 |
| 20 | 4 | -28.25 |
| 48 | 4 | -28.24 |
| (63) | 4 | -27.68 |
| 105 | 4 | -28.18 |
| 111 | 4 | -27.98 |
| 192 | 4 | -27.62 |
| (24) | 4 | -28.61 |
| 55 | 4 | -28.53 |
| 102 | 4 | -28.28 |
| 182 | 4 | -28.52 |
| 29 | 4 | -28.44 |
| 58 | 4 | -28.55 |
| 125 | 4 | -27.81 |
| 177 | 4 | -27.68 |
| 37 | 4 | -28.34 |
| 57 | 4 | -27.36 |
| 100 | 4 | -28.61 |
| 134 | 4 | -28.41 |
| 172 | 4 | -28.69 |
| 47 | 4 | -28.54 |
| 51 | 4 | -28.52 |
| 54 | 4 | -28.62 |
| 78 | 4 | -28.27 |
| 96 | 4 | -28.00 |
| 113 | 4 | -28.57 |
| 31 | 4 | -28.43 |
| 66 | 4 | -28.36 |
| 115 | 4 | -28.28 |
| 43 | 4 | -28.35 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 1

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 154 | 4 | -28.46 |
| 188 | 4 | -28.15 |
| 155 | 4 | -28.59 |
| 191 | 4 | -28.49 |
| 27 | 4 | -28.30 |
| 121 | 4 | -28.36 |
| 194 | 4 | -28.44 |
| 15 | 4 | -28.38 |
| 33 | 4 | -28.65 |
| 72 | 4 | -28.59 |
| 117 | 4 | -27.94 |
| 174 | 4 | -28.34 |
| 107 | 4 | -28.67 |
| 114 | 4 | -28.60 |
| 159 | 4 | -28.60 |
| 166 | 4 | -28.32 |
| 169 | 4 | -28.50 |
| 103 | 4 | -28.58 |
| 119 | 4 | -28.36 |
| 99 | 4 | -28.54 |
| 168 | 4 | -27.82 |
| 200 | 4 | -28.54 |
| 44 | 4 | -27.66 |
| 80 | 4 | -27.94 |
| 83 | 4 | -28.51 |
| 86 | 4 | -28.14 |
| 109 | 4 | -28.00 |
| 45 | 4 | -28.48 |
| 53 | 4 | -28.49 |
| 94 | 4 | -28.51 |
| 140 | 4 | -28.65 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 1

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 178 | 4 | -28.44 |
| 82 | 4 | -28.56 |
| 175 | 4 | -28.54 |
| 42 | 4 | -28.54 |
| 133 | 4 | -28.16 |
| 93 | 4 | -28.38 |
| 118 | 4 | -28.54 |
| 193 | 4 | -28.58 |
| 203 | 4 | -28.54 |
| 62 | 4 | -28.44 |
| 73 | 4 | -28.43 |
| 56 | 4 | -28.20 |
| 81 | 4 | -28.55 |
| 152 | 4 | -27.81 |
| 179 | 4 | -28.66 |
| 74 | 4 | -27.51 |
| 77 | 4 | -28.52 |
| 186 | 4 | -28.58 |
| 204 | 4 | -27.95 |
| 176 | 4 | -28.45 |
| 198 | 4 | -28.57 |
| 205 | 4 | -28.54 |
| 71 | 4 | -28.33 |
| 130 | 4 | -28.53 |
| 148 | 4 | -28.51 |
| 160 | 4 | -28.43 |
| 202 | 4 | -28.65 |
| 104 | 4 | -28.42 |
| 123 | 4 | -28.55 |
| 190 | 4 | -28.44 |
| 164 | 4 | -27.20 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 1

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 116 | 4 | -28.18 |
| 150 | 4 | -28.57 |
| 142 | 4 | -28.49 |
| 143 | 4 | -28.59 |
| 170 | 4 | -28.34 |
| 144 | 4 | -28.20 |
| 199 | 4 | -28.44 |
| 207 | 4 | -27.96 |
| 181 | 4 | -28.66 |
| 19 | 4 | -28.55 |
| 90 | 4 | -28.55 |
| 95 | 4 | -27.83 |
| 145 | 4 | -28.32 |
| 197 | 4 | -27.49 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration (24)

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 151 | 4 | -28.21 |
| 156 | 4 | -28.41 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration (63)

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 196 | 4 | -28.52 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 2

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 2 | 4 | 11.55 |
| 127 | 4 | 18.89 |
| 139 | 4 | 12.24 |
| 153 | 4 | 2.98 |
| 180 | 4 | 5.35 |
| 22 | 4 | 3.63 |
| 137 | 4 | 10.27 |
| 6 | 4 | 5.33 |
| 136 | 4 | 16.36 |
| 8 | 4 | 6.62 |
| 85 | 4 | 14.74 |
| 147 | 4 | 10.03 |
| 9 | 4 | 13.60 |
| 131 | 4 | 5.01 |
| 11 | 4 | 4.36 |
| 18 | 4 | 18.07 |
| 32 | 4 | 3.10 |
| 98 | 4 | 8.75 |
| 167 | 4 | 22.81 |
| 208 | 4 | 10.34 |
| 40 | 4 | 9.73 |
| 108 | 4 | 5.84 |
| 146 | 4 | 6.32 |
| 163 | 4 | 2.17 |
| 187 | 4 | 2.27 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 206

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 206 | 4 | 7.18 |
| 5 | 4 | 7.08 |
| 75 | 4 | 7.20 |
| 92 | 4 | 9.86 |
| 157 | 4 | 14.67 |
| 30 | 4 | 5.83 |
| 101 | 4 | 11.80 |
| 183 | 4 | 7.00 |
| 28 | 4 | 2.16 |
| 36 | 4 | 7.56 |
| 124 | 4 | 3.18 |
| 21 | 4 | 6.26 |
| 126 | 4 | 10.41 |
| 35 | 4 | 22.11 |
| 41 | 4 | 17.28 |
| 46 | 4 | 12.36 |
| 60 | 4 | 7.88 |
| 70 | 4 | 21.15 |
| 157 | 4 | 14.67 |
| 97 | 4 | 4.21 |
| 76 | 4 | 17.13 |
| 195 | 4 | 5.83 |
| 189 | 4 | 4.90 |
| 110 | 4 | 11.97 |
| 89 | 4 | 18.45 |

Tabelle : Zuordnung der statischen Einbaulagen zur Konfiguration 49

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 49 | 4 | 23.81 |
| 201 | 4 | 29.55 |
| 69 | 4 | 21.94 |
| 184 | 4 | 34.23 |

Tabelle : Zusammenfassung der unterschiedlichen Einbaulagen mit 3
ersetzten Argonatomen nach der stochastischen Simulationsphase

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 17 | 3 | 98.78 |
| 25 | 3 | 248.36 |
| 52 | 3 | 97.37 |
| 64 | 3 | 97.56 |
| 88 | 3 | 107.04 |
| 106 | 3 | 97.26 |
| 122 | 3 | 99.06 |
| 138 | 3 | 97.38 |
| 173 | 3 | 107.45 |
| 185 | 3 | 97.93 |

Tabelle : Zusammenfassung der unterschiedlichen Einbaulagen mit 4
 ersetzten Argonatomen nach der stochastischen Simulationsphase

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1 | 4 | -28.13 |
| 2 | 4 | 11.55 |
| 13 | 4 | 2.68 |
| 24 | 4 | -28.61 |
| 49 | 4 | 23.81 |
| 63 | 4 | -27.68 |
| 91 | 4 | 31.44 |
| 112 | 4 | 6.36 |
| 120 | 4 | 2.01 |
| 162 | 4 | 8.01 |
| 206 | 4 | 7.18 |

Tabelle : Zusammenfassung der unterschiedlichen Einbaulagen mit 5
 ersetzten Argonatomen nach der stochastischen Simulationsphase

| Konfigurations- nummer | Anzahl der ersetzten Atome | Gesamtenergie [kJ/mol] |
|---------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 50 | 5 | -44.44 |
| 165 | 5 | -45.23 |

Literatur

- [1] G.J. Martyna, D.J Tobias und M.L.Klein, J. Chem. Phys. 101, 4177 (1994).
- [2] G.J. Martyna, M.E Tuckerman und M.L.Klein, J. Chem. Phys. 97, 2635 (1992).
- [3] M.E. Tuckerman, G.J. Martyna und B.J.Berne, J. Chem. Phys. 97, 1990 (1992).
- [4] D.J Tobias, G.J. Martyna und M.L.Klein, J. Chem. Phys. 97, 12959 (1993).
- [5] M.E Tuckerman und M. Parinello, J. Chem. Phys. 101, 1302 (1994).
- [6] M.E Tuckerman und M. Parinello, J. Chem. Phys. 101, 1316 (1994).
- [7] F. Molnár und B. Dick, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99, 422 (1995).
- [8] H. Bekker, H.J.C. Berendsen und W.F. van Gunsteren, J. Comp. Chem. 16, 527 (1995).
- [9] S.E Feller, Y. Zhang, R.W. Pastor und B.R. Brooks, J. Chem. Phys. 103, 4613 (1995).
- [10] B.L Holian, A.F. Voter und R. Ravello, Phys. Rev E 52, 2338 (1995).
- [11] D.J Evans und G.P. Moriss, Phys. Lett. A 98, 433 (1983a).
- [12] D.J Evans und G.P. Moriss, Chem. Phys. 77, 63 (1983b).
- [13] H.C. Andersen, J. Chem. Phys. 72, 2384 (1980).

- [14] H.C. Andersen, J. Comput. Phys. 52, 24 (1983).
- [15] S. Nosé und F. Yonezawa, J. Chem. Phys. 84, 1803 (1986).
- [16] S. Nosé, J. Chem. Phys. 81, 511 (1984).
- [17] S. Nosé, Prog. Theor. Phys. Supp. 103, 1 (1991).
- [18] S. Nosé und M.L. Klein, Mol. Phys. 50, 1055 (1983).
- [19] S. Nosé, Mol. Phys. 52, 255 (1984).
- [20] S. Melchionna, G. Cicotti und B.L. Holian, Molecular Physics 78, 533 (1993).
- [21] M. Parinello und A. Rahman, Phys. Rev. Lett. 45, 1196 (1980).
- [22] W.G. Hoover, Phys. Rev. A 34, 2499 (1986).
- [23] W.G. Hoover, Phys. Rev. A 31, 1695 (1985).
- [24] W.G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics*, (Elsenieer, New York, 1991).
- [25] M.P Allen und D.J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University, Oxford, 1989).
- [26] L.A. Girifalco, J. Chem. Phys. 96, 858 (1992).
- [27] J.M. Haile und S. Gupta, J. Chem. Phys. 79, 3067 (1983).
- [28] J.P. Ryckaert, Mol. Phys. 55, 549 (1985).

- [29] D. Brown und J.H.R Clarke, Mol. Phys. 51, 1242 (1984).
- [30] V. Bhujle, U.P Wild, H.Baumann und G. Wagnière, Tetrahedron 32, 467 (1976).
- [31] Y. Hanyu und J.E.Boggs, J. Chem. Phys. 43, 3454 (1965).
- [32] W.C. Swope, H.C. Andersen, P.H. Berens und K.R. Wilson, J. Chem. Phys. 76, 637 (1982).
- [33] A.F Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, (Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1985).
- [34] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky und W.T. Vetterling *Numerical recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992).
- [35] HYPERCHEM, *Computational chemistry*, Hypercube Inc., Waterloo, (1995).
- [36] GAUSSIAN 92, Gaussian Inc., Pittsburgh, (1992).
- [37] VAMP V4.4, Oxford Molecular Ltd., Oxford, (1994).
- [38] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch und E.F. Healy, J. Am. Chem. Soc. 107, 3902 (1985).
- [39] C.C.J. Roothan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [40] GAMESS, J. Comput. Chem. 14, 1347 (1993).
- [41] L. Lunazzi, D. Macciantelli und G. Placucci, Tetrahedron Lett. 21, 975 (1980).
- [42] H. Goldstein, *Klassische Mechanik*, (Aula-Verlag, Wiesbaden, 1991).

- [43] D.J. Evans, W.G. Hoover, B.H. Failor, B. Moran und A.J.C. Ladd, Phys. Rev. A 28, 1016 (1983).
- [44] W. Nolting, *Statistische Physik*, (Zimmermann-Neufang Verlag, Ulmen, 1994).
- [45] A. Messiah, *Quantenmechanik*, (Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1981).
- [46] I.N. Bronstein und K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, (B.G. Teubner, Leipzig, 1990).
- [47] H.F. Trotter, Proc. Am. Math. Soc. 10, 545 (1959).
- [48] L. Verlet, Phys. Rev. 159, 98 (1967).
- [49] C.W. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1971)
- [50] D.N. Subarew, *Statistische Thermodynamik des Nichtgleichgewichts*, (Akademie-Verlag, Berlin, 1976)

Danksagung

Herrn Prof. Dr. B. Dick danke ich sehr für die interessante Themenstellung und die zahlreichen wichtigen Diskussionen für den Fortschritt dieser Arbeit.

Herrn Dipl. -Chem. F. Molnár danke ich für die Einführung in die Technik der MD-Simulationen und die Bereitstellung des Programms DYNAMO 1.0. Insbesondere danke ich auch für die fortwährende Diskussionsbereitschaft und für die permanente hilfsbereite Betreuung.

Herrn Dr. H. Meißner danke ich für die vielen konstruktiven Diskussionen, die meine Kenntnisse auf dem Gebiet der Physik sehr erweitert haben.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Frau J. Engert und Herrn Dr. U. Kensy recht herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Außerdem bedanke ich mich bei Herrn Dipl. -Chem. S. Rast, Herrn Dipl. -Chem. J. Richardi und Herrn Dipl. -Chem. R. Fischer, die mich am Fortgang dieser Arbeit maßgeblich unterstützt haben.

Zum Schluß möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die stete Diskussionsbereitschaft und für das kollegiale Arbeitsklima bedanken.

Erklärung

Ich erkläre, daß ich diese Arbeit selbst verfaßt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Regensburg,

.....
(Stephan Alexander Bäurle)